

**Variable Range Hopping
in Metalloxid-Halbleitern:
Tieftemperatur-Transportmessungen
an dünnen SnO₂- und TiO₂-Schichten**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Ali Awada

aus

Oelde

1. Referent: Priv. Doz. Dr. Dirk Menzel

2. Referent: Prof. Dr. Andreas Waag

eingereicht am: 02. Februar 2012

mündliche Prüfung (Disputation) am: 27. April 2012

Druckjahr 2012

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

D. Menzel, A. Awada, H. Dierke, J. Schoenes, F. Ludwig und M. Schilling

Free-carrier compensation in ferromagnetic ion-implanted $\text{SnO}_2\text{:Co}$

J. Appl. Phys., 103, 07D106 (2008)

Tagungsbeiträge

A. Awada, D. Menzel, J. Schoenes, F. Ludwig und M. Schilling

Transport properties of ion-implanted ferromagnetic $\text{SnO}_2\text{:Co}$ from van-der-Pauw measurements

Frühjahrstagung der DPG 2007, Regensburg

D. Menzel, A. Awada, H. Dierke, J. Schoenes, F. Ludwig und M. Schilling

Free-carrier compensation in ferromagnetic ion-implanted $\text{SnO}_2\text{:Co}$

52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials

Nov. 2007 Tampa, Florida

A. Awada, D. Menzel und J. Schoenes

Influence of sputtering growth parameters on the conductivity of ion-implanted $\text{SnO}_2\text{:Co}$ thin films

Frühjahrstagung der DPG 2008, Berlin

A. Awada, D. Menzel und J. Schoenes

Suppression of resistivity due to thermal treatment of SnO_2 thin films

Frühjahrstagung der DPG 2009, Dresden

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Verdünnte magnetische Halbleiter	7
2.1	Metalloxid-Halbleiter	9
2.2	d^0 -Magnetismus	11
2.3	Elektrischer Transport in Metalloxiden	13
2.4	Streumechanismen in Metalloxiden	17
2.5	Thermisch angeregte <i>Hopping</i> -Leitung	20
3	Materialien und Präparation	31
3.1	Zinndioxid-Schichten	31
3.1.1	Eigenschaften von Zinndioxid	31
3.1.2	Magnetron-Sputtering von SnO_2 -Schichten	35
3.1.3	Schichtdickenmessung der SnO_2 -Proben	41
3.1.4	Probennomenklatur	42
3.2	Titandioxid-Schichten	43
3.2.1	Eigenschaften von Titandioxid	43
3.2.2	Thermisches Aufdampfen von TiO_2 -Schichten	45
3.2.3	Schichtdickenmessung der TiO_2 -Proben	48
4	Experimentelle Methoden	51
4.1	Messaufbau im <i>Oxford</i> -Badkryostaten	51
4.2	Messung des spezifischen Widerstands nach van der Pauw	54
4.3	Ionenimplantation mit dem <i>Varian Extrion 200</i>	56

4.4	SQUID-Magnetisierungsmessungen	58
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Kristallstruktur und Schichtmorphologie	61
5.1.1	XRD-Diffraktometrie	61
5.1.2	Mikroskopische Untersuchungen	64
5.2	Metall-Halbleiter-Kontakt: Elektrische Kontaktierung	71
5.3	Elektrischer Transport in SnO ₂ -Schichten	74
5.3.1	Einfluss der Sputterparameter	74
5.3.2	<i>Variable Range Hopping</i> in SnO ₂	84
5.3.3	Einfluss von <i>Annealing</i>	97
5.4	Magnetische Dotierung von TiO ₂	102
5.4.1	Ionenimplantation mit Übergangsmetallionen	102
5.4.2	SRIM - Simulation der Ionenimplantation	105
5.4.3	Magnetisierungsmessungen an TiO ₂ :Fe	107
5.5	Elektrischer Transport in TiO ₂ -Schichten	112
5.5.1	Spezifischer Widerstand von TiO ₂ -Schichten	112
5.5.2	<i>Variable Range Hopping</i> in TiO ₂	118
5.6	Schlussfolgerungen	125
6	Zusammenfassung	133
	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	139
	Literaturverzeichnis	145

"Resistance is futile."

– Borg

1

Einleitung

Spintronik ergänzt die konventionelle Halbleiterelektronik bereits an vielen Stellen der Informationstechnologie, die dadurch neben dem elektronischen Freiheitsgrad der Ladung auch den des Elektronenspins nutzen kann. Die klassische Trennung der elektronischen Datenverarbeitung und der magnetischen Speicherung in der Informationstechnologie wurde mit der Entdeckung magnetoresistiver Effekte in magnetischen Schichtsystemen aufgehoben [1, 2]. Der durch Albert Fert und Peter Grünberg entdeckte Effekt *Giant Magneto Resistance* (GMR) zeigt eine Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von den elektronischen Spins in magnetischen Schichtsystemen von wenigen Nanometern Dicke. An dieser Stelle treten die beiden Elektroneneigenschaften Spin und Ladung in Verbindung, und magnetisch gespeicherte Daten konnten durch spinpolarisierte Ströme ausgelesen werden. Dadurch und durch weitere magnetoresistive Phänomene konnte die Miniaturisierung in vielen Bereichen der Informationselektronik, besonders bei magnetischen Datenspeichern, fort-schreiten.

Allerdings stößt diese fortwährende Verkleinerung von konventioneller Elektronik an grundsätzliche physikalische Grenzen. Es entwickelten sich neue Konzepte für elektronische Bauteile, welche die beiden Freiheitsgrade Spin und Ladung in integrierten Materialien speichern, manipulieren, transportieren oder passiv nutzen. Ideen wie Spintransistoren, magnetoresistive Speicherbausteine für RAM oder Spin-LEDs, die polarisiertes Licht aussenden, lenkten das Inter-

esse auf die in den 1950/60er Jahren entdeckte Materialklasse der magnetischen Halbleiter. Materialien wie Europium- und Mangan-Chalkogenide verknüpfen halbleitende Eigenschaften mit einer ferromagnetischen Ordnung [3–6]. Verbindungen, wie beispielsweise EuO und EuS, sind aber durch ihre niedrigen Ordnungstemperaturen weit unter 100 K nicht für Raumtemperaturanwendungen geeignet [7, 8]. Später wurden dann neben den Europium-Chalkogeniden besonders III-V-Halbleiterverbindungen wie GaN und GaAs untersucht [9], die durch die Dotierung mit einigen Prozent magnetischen 3d-Metallen ferromagnetisch wurden und einen starken Anstieg der Ordnungstemperaturen gegenüber den reinen Verbindungen zeigten. Dotiertes EuO erreicht ein T_C zwischen 115 K und 200 K [8, 10, 11]. Veränderungen im Wachstumsprozess, thermische Nachbehandlung oder die Herstellung in Form von Nanodrähten führen bei GaN:Mn zu Ordnungstemperaturen von bis zu 370 K [12, 13].

Die Forschung an verdünnten magnetischen Halbleitern wurde um Metalloxide mit großen Bandlücken erweitert, da diese neben der Kombination aus halbleitenden und magnetischen Eigenschaften zusätzlich hoch transparent sein können. Somit wären sie mögliche Wegbereiter für optische Anwendungen von spintronischen Bauelementen. Einige dieser Verbindungen, wie Zinndioxid, Titandioxid oder Zinkoxid werden bereits als Gassensoren oder transparente Elektroden technologisch eingesetzt. Nachdem theoretische Modelle Ende der 1990er Jahre für dotierte II-VI-Verbindungen ferromagnetische Übergangstemperaturen oberhalb von Raumtemperatur voraussagten, wurden die magnetischen Eigenschaften und die damit verknüpften elektronischen Eigenschaften der verdünnten Metalloxid-Halbleiter intensiv untersucht [14]. Neben den oxidischen Verbindungen gab es auch viele Untersuchungen an anderen Verbindungen dieser Art, wie ZnSe, ZnS oder CdTe, die häufig auch mit Mangan dotiert wurden [15–19]. Da die *p*- oder *n*-Dotierung dieser II-VI-Verbindungen sehr schwierig ist, schränkt das ihre Anwendbarkeit für Elektronik ein.

Es wurden viele verschiedene Herstellungsmethoden für *Diluted Magnetic Semiconductors* (DMS) etabliert und verfeinert, um die magnetischen Eigenschaften optimieren zu können. Neben epitaktischen Verfahren wie Gasphasenepitaxie (CVD), Laser-MBE oder Oxid-Plasma-MBE kamen gepulste Laser-Abscheidung (PLD), gepulste Elektronen-Abscheidung (PED), Sputterverfah-

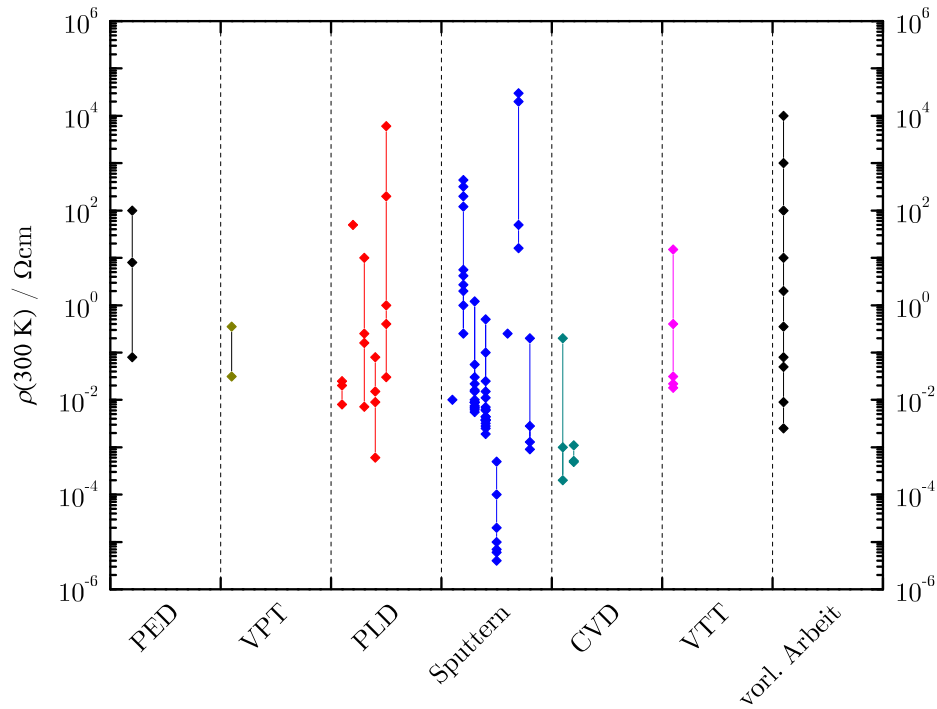


Abbildung 1.1: Vergleich einer Auswahl von Widerständen von verschiedenen hergestellten SnO_2 -Proben aus der Literatur mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Aus: PED [20], VPT [21], PLD [22–25], Sputtern [26–33], CVD [34,35], VTT [36]

ren oder thermische Verdampfungsverfahren zum Einsatz. Die Vielzahl der Herstellungsverfahren führte in Kombination mit der Variation der Dotierung allerdings auch zu einer unüberschaubaren Fülle von verschiedenen Ergebnissen. Die magnetischen und elektrischen Charakteristika reagieren sehr empfindlich auf die Herstellungsmethoden und deren thermodynamische und wachstumskinetische Parameter. Verschiedene Herstellungsverfahren, verschiedene Dotierungselemente und -konzentrationen und Nachbehandlungen des Materials verursachen mitunter eine Variation der Leitfähigkeit oder der Curie-Temperatur um Größenordnungen. Um eine Vorstellung von der Auswirkung dieser Einflüsse zu bekommen sind in Abb. 1.1 die spezifischen Widerstände einer kleinen Auswahl von Veröffentlichungen über Zinndioxid gezeigt. Im Vergleich dazu sind in dem Diagramm auch Werte von Messungen an SnO_2 -Schichten eingetragen, die in der vorliegenden Arbeit zusammengetragen wur-

den. Die spezifischen Widerstände bei 300 K überspannen insgesamt einen Bereich von mehr als zehn Größenordnungen. Die Variationen ergeben sich aus verschiedenen Herstellungsverfahren oder unterschiedlichen Dotierungen.

Die naturgemäße enge Verknüpfung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften erfordert ein genaues Verständnis der elektronischen Vorgänge in dotierten Metalloxid-Halbleitern, um diese Materialien gezielter für spintronische Anforderungen zu modellieren. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an den zwei Verbindungen SnO_2 und TiO_2 unternommen, um die grundlegenden Prozesse von der Herstellung der Schichten, über Nachbehandlungen und die morphologische Charakterisierung bis hin zu den Auswirkungen auf die elektrischen Transportmechanismen und die magnetische Phänomenologie zu studieren.

In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung von dünnen Zinndioxid- und Titandioxid-Schichten und die Resultate verschiedener physikalischer Charakterisierungsuntersuchungen beschrieben. Die beiden Metalloxid-Verbindungen wurden zum einen mit einem Sputterverfahren und zum anderen mit einem thermischen Verdampfungsverfahren in Form von dünnen Schichten auf amorphen Quarzsubstraten aufgebracht. Die Herstellungsparameter wurden systematisch variiert um den Einfluss auf die Materialeigenschaften zu studieren.

Es wurden Mikroskop- und Röntgen-Beugungsuntersuchungen durchgeführt, um die Morphologie der Materialien zu untersuchen. Ein Tieftemperaturmessaufbau wurde an die Anforderungen der Messung hochresistiver dünner Metalloxid-Schichten angepasst und eine Methode zur Kontaktierung der Proben wurde etabliert. Die Messung der spezifischen Widerstände wurde in einem Kryostaten im Temperaturbereich von 4–300 K mit der Methode von van der Pauw realisiert. Einige SnO_2 -Proben wurden einem *Annealing*-Vorgang unterzogen, die TiO_2 -Schichten wurden nachträglich mit 3 % bis 7 % Fe-Ionen dotiert. Durch die Dotierung mit einem Ionenimplanter konnte die Bildung von metallischen Clustern vermindert werden. Die Verteilung der Metallionen in den dünnen Schichten wurde mit der SRIM Software simuliert. Die Messungen der Magnetisierung geschahen in einem SQUID-Magnetometer. Die Untersuchungen konnten in einigen Fällen ferromagnetische Ordnung in $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ mit Ordnungstemperaturen über 300 K bestätigen. Die Leitfähigkeitsmessun-

gen der Schichten identifizieren den dominierenden Leitungsmechanismus als *Variable Range Hopping* zwischen lokalisierten Zuständen tief in der Bandlücke.

2

Verdünnte magnetische Halbleiter

Magnetische Halbleiter werden als vielversprechende Materialgruppe für die Realisierung der Spintronik gesehen, bei der durch eine gleichzeitige Manipulation des Ladungsträgerstroms und des Spins eine kombinierte Nutzung beider Freiheitsgrade ermöglicht werden soll. Voraussetzung für viele Anwendungen ist eine ferromagnetische Phase mit einer Ordnungstemperatur oberhalb der Raumtemperatur. Neben klassischen magnetischen Halbleitern wie den Europium- und Mangan-Chalkogeniden oder Chrom-Spinellverbindungen gibt es Halbleiterverbindungen, die erst durch eine Dotierung mit 3d-Metallen Ferromagnetismus zeigen; solche Verbindungen werden verdünnte magnetische Halbleiter bzw. *Diluted Magnetic Semiconductors* (DMS) genannt.

Durch die Dotierung mit Mangan-Atomen im niedrigen Prozentbereich können ferromagnetische III-V-, II-VI- und IV-VI-Halbleiterverbindungen erzeugt werden [9, 23, 37–41]. Die Mangan-Ionen wirken hier als Akzeptoren, die gleichzeitig die lokalen magnetischen Momente tragen. Mit Hilfe der bereits etablierten Herstellungsverfahren für diese Materialgruppen, wie chemische und metallorganische Gasphasenepitaxie (*Vapor Phase Epitaxy*, *Metal Oxide Vapor Phase Epitaxy*), *Pulsed Laser Deposition* (PLD) oder Sol-Gel-Verfahren ist man in der Lage die gute Einstellbarkeit von Gitterparametern und Bandlücken auszunutzen. In Heterostrukturen oben genannter Verbindungen, wie

z. B. GaAs:Mn, InAs:Mn oder CdTe:Mn kann die magnetische Phase durch Licht oder ein elektrisches Feld geschaltet [42–45] oder Spininjektion ohne äußere Felder realisiert werden [46]. Problematisch für die Anwendung solcher ternärer DMS-Verbindungen ist, dass bisher erst Curie-Temperaturen bis etwa 173 K erreicht wurden [37], was die Anwendbarkeit im besten Fall auf mit Flüssig-Stickstoff gekühlte Technologien begrenzt. Man nimmt an, dass die ferromagnetische Ordnung in diesen *p*-Typ-Halbleitern über schwach lokalisierte Löcher vermittelt wird und mit einem angepassten Zener-Modell durch eine indirekte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Kopplung (RKKY) der Mn-*d*-Momente beschrieben werden kann [15, 18]. Störungstheoretische Rechnungen von Larson *et al.* [47] zeigen, dass der indirekte Austauschmechanismus zwischen den Mn²⁺-Ionen von einem Zwei-Löcher-Prozess bestimmt wird, der über das Valenzband vermittelt wird. Dieses besteht bei diesen Halbleitern im wesentlichen aus den Anionenorbitalen [48]. Dieser Mn²⁺-Mn²⁺-Austausch ist darüber hinaus abhängig von der Geometrie der Bindungspartner in der tetraedrischen Kristallstruktur zueinander und der sich daraus ergebenden Koordination der jeweiligen Kationen-Anionen-Kombination [49]. Wird der Ferromagnetismus nun durch einen Löcher-Austauschmechanismus verursacht, könnte dieser einerseits von einer thermisch aktivierten *Hopping*-Leitung durch ins Valenzband angeregte Akzeptoren beeinflusst werden [50, 51]. Andererseits könnte die Kopplung durch sogenannte magnetische Polaronen (*Bound Magnetic Polarons*, BMP), das sind an Störstellen lokalisierte Ladungsträgerwolken, geschehen [52, 53].

Eine vollständige Betrachtung der magnetischen Mechanismen fällt zudem auch deshalb schwer, weil die elektronischen Zustände in III-V-DMS empfindlich von der Dotierungs- und Fehlstellenkonzentration, also auch von der Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses, abhängen. Die Bemühungen müssen aber über die Verbesserung der Reproduzierbarkeit hinaus auch dahingehend betrieben werden, Dotierungskonzentrationen des Mangans oder anderer 3d-Übergangsmetalle weit über das Löslichkeitslimit von etwa 0,1 % in den III-As-Halbleiterverbindungen hinaus zu treiben, um höhere T_C zu erreichen. Dies müsste geschehen, ohne dass sich dabei das Mangan als zweite Materialphase abscheidet. Verschiedene theoretische Modelle zeigen bei III-V-Ver-

bindungen eine deutliche Erhöhung der Übergangstemperatur für Dotierungskonzentrationen von bis zu 10 % [54,55]. Die Erklärung des Ferromagnetismus durch das Zener-Austausch-Modell in Verbindungen mit Mangan-Konzentrationen von 10 % oder mehr müsste dann unter den neuen Gesichtspunkten überprüft werden.

2.1 Metalloxid-Halbleiter

Eine weitere Gruppe der ferromagnetischen II-VI-DMS sind dotierte Metalloxid-Halbleiter (*Oxide DMS*), auf denen seit einigen Jahren ein weiterer Fokus der Untersuchungen liegt. Zwar konnten mit GaAs-Verbindungen ferromagnetische Halbleiter hergestellt werden, diese sind aber wegen der stark begrenzten 3d-Dotierung und den daraus resultierenden niedrigen Ordnungstemperaturen in den Hintergrund getreten. Vielversprechend sind hingegen Metalloxide, die gute Wirtsgitter für Dotierungen mit Übergangsmetallen darstellen, da man von einer Löslichkeit im thermischen Gleichgewicht ausgeht, die im zweistelligen Prozentbereich oder für einige II-Te-Verbindungen sogar bei bis zu 80 % liegt [56]. In der theoretischen Arbeit von Sato und Katayama-Yoshida wurden mit der Methode der *Constant Potential Approximation* verschiedene TM-dotierte ZnO-Verbindungen modelliert [57], für die man stabile ferromagnetische Phasen erwartet, was auch experimentell nachgewiesen werden konnte [39, 58]. Die Rechnungen zeigen, dass beispielsweise die ferromagnetische Phase von ZnO:V(25 %) um den Faktor 10 stabiler ist als mit 5 % Mn dotiertes Galliumarsenid. Die berechneten Ordnungstemperaturen dieser DMS sind zwar aufgrund der zu beachtenden Spinfluktationen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, jedoch deutet die Stabilität der Phase auf Werte hin, die genügend weit oberhalb von 300 K liegen. Als Erklärung dieser Eigenschaft ergeben die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften, dass eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch zusätzliche Dotierung mit Donatoren oder Akzeptoren die ferromagnetische Phase stabilisieren kann [40, 59].

Verbindungen, in denen Ordnungstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur gemessen wurden, sind Zinkoxid, Zinndioxid, Titandioxid und Titanate, die jeweils mit Übergangsmetallen dotiert wurden. Mit Methoden wie *Pulsed*

Laser Deposition (PLD) oder *Sputtering* konnte ZnO:Mn(2-9%) mit einem T_C von 425 K – 550 K hergestellt werden [39, 59]. Die magnetischen Momente pro dotiertem Übergangsmetallion reichen von $0,21 \mu_B/\text{TM}$ für ZnO:(Co,Al) und ZnO:Ni bis zu $3 \mu_B/\text{TM}$ oder gar $4,8 \mu_B/\text{TM}$ [38, 60–63]; die ZnO-Proben waren ionenimplantierte *Bulk*-Proben oder wurden während des *Sputtering*-Wachstums mit den TM-Ionen versetzt. Allerdings findet man in der Übersicht von Fukumura *et al.* [64] einige Verweise auf Veröffentlichungen, in denen paramagnetische oder superparamagnetische Eigenschaften festgestellt oder auch Hinweise für das gleichzeitige Auftreten verschiedener magnetischer Phasen gefunden wurden. Problematisch bei diesen Untersuchungen an DMS ist, dass weitere Materialphasen in Form von TM-Clustern oder Molekülagglomerationen anderer Oxidphasen bei der Herstellung verhindert werden müssen, die diese sonst eine magnetische Ordnung verursachen könnten.

Extreme magnetische Momente mit Werten von bis zu $8,2 \mu_B/\text{TM}$ bei 720 K und Curie-Temperaturen von 740–875 K wurden in $\text{Ce}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_{2-\delta}$ gemessen. Die Autoren Tiwari *et al.* gehen davon aus, dass die Kobalt-Ionen in ihren PLD-Schichtproben nur durch das sehr seltene Ausbleiben des Bahndrehmoment-*Quenchings* solche Momente annähernd erreichen können [65]. Das Co^{3+} würde dann im *Low Spin* Zustand mit einem Gesamtmoment von $J = L + S = 4$ und $g = 3/2$ ein maximales effektives Moment von $M = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \approx 6,7 \mu_B$ erreichen. Aber auch dann müsste ein magnetischer Beitrag vom umgebenden Ionenkristall in Betracht gezogen werden, um ein Moment von $8,2 \mu_B$ pro Co zu erhalten. Die magnetische Polarisation der Umgebung würde dann etwa einem zusätzlichen Moment von $0,05 \mu_B$ pro Ce-Ion entsprechen. Allgemein besitzen isolierte Übergangsmetallatome sowohl Bahn- als auch Spinmomente, wobei erstere im Festkörperverbund wegen der Kristallfeldaufspaltung und der Hybridisierung in der Regel quenchend. Zieht man die großen TM-Ionenabstände in den verdünnten Systemen in Betracht, die im Bereich mehrerer Gitterkonstanten liegen, so könnten dadurch die immense Momentvergrößerung und die gleichzeitige Sensibilität des DMS-Magnetismus gegenüber der Dotierungskonzentration erklärt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen SnO_2 und TiO_2 zählen wie auch ZnO und CeO_2 mit Bandlücken von mehr als 3 eV zu den transparenten

Wide Bandgap-Metalloxiden. Dünne Schichten dieser Verbindungen lassen sich mit etablierten Methoden wie *Magnetron RF Sputtering* [66], PLD [67], *Oxygen Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy* (OPA-MBE) [68,69] und weiteren herstellen und mitunter *in situ* mit Übergangsmetallen dotieren. TiO_2 lässt sich außerdem auch mit einem einfachen experimentellen Aufbau thermisch aufdampfen [70]. SnO_2 und TiO_2 wurden als dünne Schichten und auch als Bulk-Proben mit Elementen wie Mangan, Kobalt, Eisen oder auch Kohlenstoff dotiert und zeigen eine ferromagnetische Ordnung bis weit über Raumtemperatur [66, 71–73]. Extreme Ergebnisse zeigt eine Arbeit, in der an mit PLD hergestellte SnO_2 -Schichten, die mit 0,5 % Kobalt dotiert wurden, ein magnetisches Moment von $7,5 \pm 0,5 \mu_{\text{B}}/\text{Co}$ und ein T_{C} von 650°C gemessen wurde [25]. Wie in der oben genannten Arbeit von Tiwari *et al.* übertreffen diese Werte wiederum die von isolierten Co-Ionen; selbst wenn das Bahnmoment nicht unterdrückt wird, als kein *Quenching* auftritt [65].

2.2 d^0 -Magnetismus

Im Laufe der großen Bemühungen, die Eigenschaften der metallisch dotierten, magnetischen Halbleiter zu verstehen und zu kontrollieren, fand man auch Materialien, die bei sehr geringen Dotierungskonzentrationen oder sogar ohne diese Dotierung mit Übergangsmetallen große magnetische Momente und ferromagnetische Phasen zeigen, die bis über Raumtemperatur stabil bleiben. Wenn die Metallionen durch die geringe Konzentration im Wirtsgitter nur mit großen interatomaren Abständen zueinander vorkommen, kann eine ferromagnetische Kopplung mit den gemessenen großen geordneten Momenten pro Metallion nicht mit den klassischen Wechselwirkungen oder mit Clusterbildung erklärt werden. Aber auch ohne das Einbringen einer metallischen Matrix wurden von Coey *et al.* in nicht-stöchiometrischen Hexaborid-Verbindungen, wie z. B. CaB_6 , oder in mit ionisierender Strahlung behandeltem Graphit und in undotierten dünnen HfO_2 -Schichten magnetische Hysteresen gemessen [74,75]. Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bestätigten das Vorkommen ferromagnetischen Hafniumoxids [76]. Andere oxidische Materialien, wie TiO_2 , In_2O_3 , CaO , ZnO , SnO_2 [77–83] oder Nitride wie BN oder GaN [84,85], zeigen auch

ferromagnetische Eigenschaften oberhalb von Raumtemperatur und vorherige Untersuchungen konnten so im Nachhinein neu interpretiert werden. Auch in ZnO, SrO, MgO oder TiO₂, die mit leichten $2p$ Elementen wie Kohlenstoff oder Stickstoff dotiert wurden, konnte eine ferromagnetische Ordnung festgestellt werden. Alle diese Materialien zeigen bei der Ausprägung von magnetischer Ordnung eine sehr große Empfindlichkeit auf Herstellungsmethode und -parameter oder eine Nachbehandlung der Proben, die die systematische Aufklärung des Phänomens erschweren.

Bisher wurde der Ferromagnetismus in diesen Verbindungen oft durch geringe Konzentrationen von $3d$ -Metallen im Kristallgitter erklärt, die eine zusätzliche Phase unter der Nachweisgrenze ausbilden können. Diese können bei der Herstellung entweder durch Restkonzentrationen in nicht-reinen Ausgangselementen in die Verbindung eingebracht werden oder die Oxide wurden unbeabsichtigt durch metallische Verunreinigungen in den Aufdampfanlagen dotiert. Allerdings können nicht alle Ergebnisse durch Verunreinigungen erklärt werden.

Eine mögliche Erklärung für Ferromagnetismus mit hohen Ordnungstemperaturen in diesen Materialien, wird nach Coey d^0 -Magnetismus genannt, da er sich ohne Elemente mit d -Orbitalbeiträgen ausbilden kann. Allen oben genannten Verbindungen ist die Gitterfehlordnung gemein, so dass man von einer Vielzahl von Defekten ausgehen kann, durch die Störbänder im Festkörper entstehen [86]. Möglich wäre dann eine Kopplung von an Leerstellen entstehenden magnetischen Momenten über die Störstellenbänder, wenn die Abstände der Defekte kleiner als die Kopplungslänge sind. Neutrale Leerstellen könnten diese magnetischen Momente selbst ausbilden. Auch Defekt-Elektronen auf direkt benachbarten Atomplätzen, die durch Gitterfehler frei werden, können einen magnetischen Zustand bilden, der ferromagnetisch ordnen kann [77, 87].

Auch verdünnte magnetische Halbleiter, die Ferromagnetismus zeigen, aber beispielsweise eine zu geringe $3d$ -Ionenkonzentration für eine Kopplung zwischen den Dotierungsatomen untereinander haben, können mit dem d^0 -Modell erklärt werden. Wenn die Zustandsdichte der Störstellenbänder, die tief in der Bandlücke lokalisiert sein können, genügend groß ist, könnte eine Spinpolarisierung auftreten und das Stoner-Kriterium erfüllt sein [74]. Der Austausch findet

in diesem Fall über ein spinpolarisiertes Störstellenband statt, in dem magnetische Polaronen mit einer Ausdehnung über mehrere Gitterkonstanten entstehen. Typischerweise sind es Sauerstoff-Leerstellen oder Metallatomen auf Zwischengitterplätzen, die diese Störstellenbänder bilden. Wenn die $3d$ -Zustände der Dotierungsatome mit den jeweiligen spinparallelen Zuständen der Störstellenbänder am Fermi-Niveau wechselwirken, erzeugt das Ferromagnetismus mit hohen Ordnungstemperaturen. Dazu müssen die Störstellenbänder auch nicht zwangsläufig zur elektrischen Leitung beitragen, solange die Lokalisierungslänge der Entfernung zwischen den magnetischen Ionen entspricht [88–90]. Um diese verschiedenen Szenarien zu erklären, müssen unter anderem der Leitungsmechanismus und die Verteilung der elektronischen Zustände der Metalloxide in der Nähe der Bandlücke untersucht werden.

2.3 Elektrischer Transport in Metalloxiden

Aufgrund der großen Bandlücken und der damit einhergehenden Transparenz im sichtbaren oder noch kurzwelligeren Bereich sind oxidische Halbleiter interessant für zukünftige optische Anwendungen, wie beispielsweise transparente leitfähige Optiken, Halbleiterbauteile für UV-Emission oder Spin-LEDs [62,91].

Die *Wide Bandgap*-Halbleiter erreichen Werte für E_G von etwa 3,2 eV für ZnO oder 3,6 eV für SnO₂ [92,93], wodurch ihnen zumindest für den Fall der reinen intrinsischen Leitfähigkeit isolierende Eigenschaften zugeordnet werden müssten. Die benötigte Leitfähigkeit, um die Materialien in der Halbleiterelektronik oder als Elektrodenmaterial verwenden zu können, ergibt sich aber aus der Dotierung mit Fremdionen oder einer Quasi-Dotierung durch Gitterfehler. Meist bilden sich durch Sauerstoff-Leerstellen Ladungsträgerniveaus, die zu Störstellenleitung im Halbleiter führen. Ob die Metalloxide durch diese Fehlstöchiometrie eine n - oder p -Charakteristik erhalten, ist nicht definitiv gesichert. Theoretische Betrachtungen und auch Experimente zeigen, dass durch die Wahl des Wirtsmaterials, des Dotierungselements, der Herstellungsmethode oder der Nachbehandlung beides möglich ist [24,34,46,93–96]. Durch das Auftreten von Sauerstoff-Fehlstellen erwartet man eigentlich, dass durch nicht in die Bindung einbezogene Elektronen der Metallionen anregbare Do-

donatorniveaus entstehen und zu einem n -Typ-Verhalten führen. Allerdings können insbesondere beim SnO_2 Gitterfehler in Form von Sauerstoff-Leerstellen, Sauerstoff-Atomen auf Zwischengitterplätzen oder Zinn-Leerstellen dazu führen, dass freie Ladungsträger wieder eingefangen werden und somit die Ladungsträgerbilanz verändert wird. Darüber hinaus könnten zusätzlich als Dotierung eingebrachte Metallionen, abhängig von ihrer elektronischen Valenz, auch zu einer Ladungsträgerkompensation führen, die quasi-freie Elektronen in lokalisierten Löchern einfangen und in tieferen Niveaus festhalten [66, 97]. Es gibt mehrere Untersuchungen, die n -Leitung in zum Teil mit verschiedenen Metallionen dotiertem Zinndioxid finden [23, 25, 34, 95, 98].

Die Ergebnisse von Kılıç und Zunger [93], die durch *Density Functional Theory* mit der *Local Density Approximation* (DFT-LDA) gewonnen wurden, zeigen, dass neben der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen das vermehrte Auftreten von Zinn-*Interstitials* die Koexistenz von elektrischer Leitfähigkeit und hoher optischer Transparenz erklären. Neben der erwartungsgemäß geringen Bildungsenergie von Sauerstoff-Fehlstellen zeigt sich, dass Zinn-Atome auf den Zwischengitterplätzen sogar einen noch geringeren Energiebetrag zur Umordnung einfordern; dieses Ergebnis deckt sich mit der bei Zinn beobachteten Multivalenz. Diese beiden Defektsorten führen zu flachen Donatorniveaus und begründen so die n -Leitung. Die Berechnungen zeigen weiterhin, dass direkte optische Übergänge oder eine vermehrte Ladungsträgerkompensation durch andere Gitterfehler wegen deren viel höheren Bildungsenergien unwahrscheinlich ist.

Eine theoretische Arbeit von Singh *et al.* [94] verweist insbesondere auf die Schwierigkeiten der DFT-LDA-Methode, mit der Kılıç und Zunger in der oben genannten Veröffentlichung die Defektsorte bestimmt haben. Diese Rechenmethode mit einer lokalen Dichtenäherung unterschätzt besonders bei den *Wide Bandgap* Halbleitern die Größe der Bandlücke deutlich und daraus folgen sehr große Fehler bei der Bestimmung von Bildungsenergien und elektronischen Niveaus von Defekten und Dotierungen. Eine Arbeit über Punktdefekte in ZnO aus dem Jahr 2007 von Janotti und van de Walle zeigt die gleiche Problematik [99]. Singh *et al.* sagen mit *Ab-Initio*-DFT-Rechnungen innerhalb der *Generalized Gradient Approximation* (DFT-GGA) hingegen eine erfolgreiche

p -Dotierung mit IIIa-Elementen, beispielsweise $\text{SnO}_2:\text{In}$, voraus. Die hierin bestimmten Bildungsenergien und Diffusionsbarrieren für die verschiedenen Gitterfehler deuten darauf hin, dass weder die Sauerstoff- noch die Zinn-Defekte den n -Charakter verursachen. Die gefundene Elektronenleitung in SnO_2 wird auf Wasserstoff-Einschlüsse oder -Substitution zurückgeführt. In einem weiteren Schritt wird dann die Dotierung auf Sn-Plätzen mit Akzeptoren der Gruppe IIIa favorisiert, um p -Dotierung zu erreichen. Allerdings wird die Voraussetzung betont, dass unbeabsichtigt eingebrachte Donatoren wie Wasserstoff bei der Herstellung ausgeschlossen oder zumindest nachträglich durch Annealing aus dem Material entfernt werden müssen. In Anbetracht des mit der um den Coulomb-Term U korrigierten GGA-Methode berechneten Wertes für E_G , der den mehrfach bestätigten experimentellen Wert von 3,6 eV immer noch um über 54 % verfehlt, zeigt sich sehr deutlich die Problematik theoretischer Aussagen oder experimenteller Interpretationen in diesem Bereich der Defektophysik. Titandioxid-Schichten zeigen meist eine n -Leitungscharakteristik [69]. Untersuchungen und Berechnungen an $\text{TiO}_{2-\delta}$ oder an unterschiedlich metallisch dotiertem $\text{TiO}_2:X$ mit $X=\text{N}$, Nb, Ni oder Fe finden allerdings auch p -Leitung [101–104].

Dünne Zinndioxid-Schichten ziehen durch die Anwendbarkeit als Gassensorschichten großes Interesse in der Forschung auf sich; solche Metalloxid-Schichten reagieren mit einer Änderung der Masse oder auch des elektrischen Widerstands auf sich verändernde Gaskonzentrationen in der Umgebung. Die Nicht-Stöchiometrie an der Oberfläche der leitenden Filme weist eine hohe Reaktivität für viele Gase auf und durch eine Wechselwirkung mit den Gasatomen oder Molekülen verändert sich die Leitfähigkeit. Diese Prozesse müssen aber reversibel und über einen nützlichen Arbeitstemperaturbereich hinweg reproduzierbar sein, wenn man die Schichten für verlässliche Sensoren verwenden möchte. In der Arbeit von Rembeza *et al.* [31] wurde der Einfluss sowohl von Gaskonzentration und Substrattemperatur bei der Herstellung auf die Sensibilität als auch von *Annealing*-Temperaturen bei einer Nachbehandlung untersucht. Es zeigt sich, dass die mit Antimon dotierten SnO_2 -Schichten erst nach einer Erwärmung auf 600 °C strukturell soweit ausgeheilt sind, dass sie danach im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C reproduzierbar auf

verschiedene Gase und Konzentrationen mit Leitfähigkeitsänderungen reagieren. Die mit der Methode des *RF Magnetron Sputtering* auf Glassubstraten hergestellten SnO_2 -Schichten erleiden durch das thermische Ausheilen allerdings eine Verringerung der Elektronenkonzentration n um etwa eine Größenordnung bei gleichzeitiger Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ um den Faktor zwei. Die Abnahme von n könnte durch eine Wechselwirkung von O_2 -Molekülen mit den Sauerstoff-Fehlstellen während des Temperns erklärt werden, wenn man annimmt, dass der angebotene Sauerstoff nachträglich die Stöchiometrie und Gitterordnung der Schichten verbessert, was auch die Änderung der Beweglichkeit nach sich zieht. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, das mit einer *Spray Pyrolysis*-Technik in dünnen Schichten auf Glassubstrate aufgebracht wird, zeigt hingegen eine starke, aber gegenläufige, Abhängigkeit der Parameter n und μ von der Antimon-Konzentration [105]. Die beiden Prozesse sind abhängig von der Dotierungskonzentration, da diese sowohl die Anzahl der leicht ionisierbaren Sb-Donatorzustände als auch die erhöhte Streurrate durch die steigende Anzahl der Fremdionen im Gitter bestimmt. Zusammen ergibt sich dadurch ein Widerstandsminimum bei einer etwa 2–3 %-igen Antimon-Dotierung, in dem mit steigender Dotierungskonzentration die Erhöhung der Ladungsträgerzahl und die Absenkung der Beweglichkeit konkurrieren. Diese Untersuchungen von Shanthi *et al.* [105] zeigen aber auch die erwartete Widerstandssenkung durch ein *Annealing* des undotierten SnO_2 bei 540 °C; allerdings nehmen die Autoren das Fehlen einer Wechselwirkung zwischen Dotierung und Temperaturbehandlung der Schichten an und betrachten weitere Transportmessungen nur an eben solchen getemperten Proben.

Die optische Leitfähigkeit von DMS-Verbindungen verändert sich durch die Dotierung mit Metallionen und die Absorptionskante verschiebt sich sowohl zu höheren [67, 106] als auch zu niedrigeren Energien [25, 66, 107, 108]. Letzteres wird *Red Shift* genannt und kann durch die Substitution der Metallatome im Wirtsgitter durch die Dotierungsatome erklärt werden. Da Ionen auf Substitutionsplätzen eher elektronische Störbänder verursachen, wird der grundlegende optische Charakter des Materials dadurch weniger beeinflusst. Weiterhin könnte die Erhöhung der Ladungsträgerzahl durch das Einbringen von Dotierungen zu zusätzlicher Absorption innerhalb der Bandlücke führen und diese

so verkleinern. Der *Blue Shift*, der bei Co-dotierten Verbindungen gefunden wurde, deutet auf eine abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der *d*-Elektronen des Kobalts mit dem Metalloxid-Wirtsgitter hin, durch die sich die Bandlücke vergrößert [108].

2.4 Streumechanismen in Metalloxiden

In den transparenten Metalloxiden steht der Einfluss der Streuung an den Kristallitgrenzflächen auf den spezifischen Widerstand in Konkurrenz zu anderen stromlimitierenden Prozessen wie der Streuung an neutralen oder ionisierten Fehlstellen oder Phononenstreuung. Um die ausschlaggebenden Streumechanismen, die letztlich den elektrischen Transport bestimmen, zu identifizieren, werden deren Hintergründe kurz umrissen. Nach der Einschätzung von Zhang *et al.* ist der Streuquerschnitt neutraler Gitterfehlstellen in den betrachteten Materialien so klein, dass dessen Auswirkungen vernachlässigbar sind [35].

Streuung an Korngrenzen

Bei den polykristallinen *Transparent Conducting Oxides* (TCO) treffen verschieden orientierte Kristallite an ihren Grenzflächen aufeinander, an denen sich Verarmungszonen mit geringer Ladungsträgerdichte ausbilden. Die Ausbildung dieser elektrisch aktiven Randzonen kann verschiedene Ursachen haben, wie sie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben werden. Nach dem *Charge Trapping Model* wird der elektrische Übergang an diesen Stellen von Defektzuständen bestimmt, die über Bereiche an den Rändern der Kristallite hinweg Ladungsträger kompensieren und Potentialbarrieren entstehen lassen [35, 109]. Petritz hat in einer theoretischen Arbeit über Photoleitung in Halbleitern die Auswirkungen von Raumladungsbarrieren auf die Ladungsträgerbeweglichkeit untersucht [110]. Einerseits findet an den Grenzflächen der Kristallite Streuung durch die unterbrochene Gitterperiodizität statt, andererseits werden Raumladungszonen durch Einfangen von Ladungsträgern gebildet, an denen ebenfalls Streuung stattfindet. So ergibt sich eine streuungsabhängige elektronische Be-

weglichkeit

$$\mu_g = A T^{-1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Hierin ist V_B die Höhe der Potentialbarriere und $A = e l_B / (2\pi k_B m_e^*)^{1/2}$ eine probenabhängige Konstante, die von der effektiven Elektronenmasse m_e^* und der Ausdehnung l_B der elektrostatischen Barriere bestimmt wird. Die bestimmende Größe der Gl. (2.1) ist die Potentialhöhe, die für verschiedene oxidische Filme gemessen wurde. Die Werte, die V_B annimmt, liegen für Schichten mit geringen Widerständen im Bereich von 0,01–0,03 eV, also etwa bei $k_B T$ für Raumtemperatur [105, 111, 112]. Untersuchte Schichten mit höheren Widerständen haben deutlich höhere Potentialbarrieren von bis zu 1,2 eV [113]. Mit den Werten für V_B und der Ladungsmenge $q \cdot n$ kann man mit der folgenden Gl. (2.2) auf die Dicke d der Verarmungszonen zwischen den Kristalliten schließen:

$$d = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r V_B}{qn}}. \quad (2.2)$$

Anders als Gl. (2.1) muss zur Bestimmung der Potentialbarriere im Falle sehr großer Widerstände eines entarteten Halbleiters eine Gleichung für μ_g angesetzt werden, die auf der Fermi-Dirac-Verteilung beruht und nicht auf der Maxwell-Boltzmann-Statistik. Nach Bruneaux *et al.* folgt daraus eine leicht veränderte Gleichung

$$\mu_g = B T^{-1} \exp\left(-\frac{eV_A}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

mit der Aktivierungsenergie $V_A = V_B - (E_F - E_L)$ [109].

Die oben angegebene Gl. (2.2) ergibt mit einem angenommenen Wert der Ladungsträgerdichte n von etwa 10^{20} cm^{-3} eine Breite der Verarmungszone von einigen Ångström. Tunnelströme durch die Barriere werden bei solchen geringen Breiten nicht unbeachtet bleiben können. Es zeigt sich nach Zhang *et al.* [35], dass wegen der Tunnelwahrscheinlichkeit für $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein Tunnelstrom durch die Grenzschicht den Ladungstransport dominiert.

Nach einer Bestimmung der Beweglichkeit kann die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger mit

$$l = \mu_g \frac{h}{2e} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3} \quad (2.4)$$

einfach in Relation zu den Kristallitausehnungen betrachtet werden, um abzuschätzen, ob die Streueignisse an den Korngrenzen einen wichtigen Streuprozess bilden [114]. Mögliche freie Weglängen für typische Werte von n und μ aus verschiedenen Arbeiten mit SnO_2 liegen bei 0,4 nm [30, 115], 2–4 nm [21, 31] oder bei bis zu 9 nm [34]. Damit werden Werte erreicht, für die das *Grain Boundary Scattering* ausschlaggebend werden kann.

Streuung an ionisierten Fehlstellen

Die stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten, die in dünnen TCO-Schichten gefunden werden, werden durch Sauerstoff- oder Metallatom-Fehlstellen oder zusätzlich eingebrachte Dotierungsatome verursacht. In jedem dieser Fälle kann man davon ausgehen, dass die Fehlordnung oder nicht abgesättigte Valenzen der Punktdefekte ein ionisiertes Streuzentrum bilden.

Welche Temperaturabhängigkeit sich für das *Ionized Impurity Scattering* (IIS) ergibt, hängt von der Überlegung ab, ob das elektrisch leitende Metalloxid als entarteter Halbleiter betrachtet wird, oder ob man von den Eigenschaften eines *Wide Bandgap*-Halbleiters ausgehen kann. Mit der Annahme von Entartung finden die Autoren Shanthi *et al.*, Huang *et al.*, Zhang *et al.* und Elich *et al.* [35, 114, 116–118] temperaturunabhängige IIS-Streuung in Metalloxiden und einen Ausdruck, der diese mit der Conwell-Weißkopf-Gleichung erklärt [119, 120]. Davon abweichend jedoch zeigen Agnihotry *et al.* für nicht-entartete Halbleiter eine Beweglichkeit $\mu_i \propto T^{3/2}$ [121]. Welche die geeignetere Beschreibung ist und ob diese Art der Streuung ausschlaggebend für die Gesamtbeweglichkeit ist, hängt von der Ladungsträgerzahl ab.

Streuung an Gitterschwingungen

Die Streuung an den thermischen Schwingungen des Kristallgitters wird als Wechselwirkung mit Phononen betrachtet. Bei diesem *Lattice Vibration Scattering* (LVS) wird für die polykristallinen Metalloxide bei niedrigen Temperaturen nur eine $1/T$ -Abhängigkeit der Beweglichkeit angenommen [35, 118]:

$$\mu_i \propto \frac{1}{T}. \quad (2.5)$$

Der Ansatz ist ein Teilchenmodell, in dem die Streuprozesse durch Deformationpolarisation im Gitter beschrieben werden. Erst bei hohen Temperaturen, also mit zunehmender Population von Phononen-Schwingungsmoden mit hohen Frequenzen, wird der Einfluss an der Gesamtstreuung und somit an der Ladungsträgerbeweglichkeit wichtig. Auch hier wird eine mögliche Entartung des Halbleiters in Betracht gezogen, bei der sogar eine metallische Leitfähigkeit mit konstanter Ladungsträgerzahl angenommen wird; aus einer empirisch bestimmten Gleichung für den spezifischen Widerstand wird $\rho(T) \propto T$ abgeleitet [109, 122–124]. Daraus ergibt sich wieder Gl. (2.5). Andere Autoren erhalten

$$\mu_l \propto T^{-3/2}. \quad (2.6)$$

mit der Annahme, dass die Teilchenenergie der Ladungsträger mit $E = 3/2 k_B T$ und nicht mit $E = E_F = \text{const.}$ in das Deformationpolarisationsmodell eingeht [117, 121, 125].

2.5 Thermisch angeregte *Hopping*-Leitung über lokalisierte Zustände

Die elektrische Leitung in Zinndioxid wird durch die Unordnung im Material bestimmt. Die erlaubten Bloch-Wellenfunktionen der Kristallelektronen ergeben den elektronischen Gesamtzustand des Systems, also die Bandstruktur eines Festkörpers. Die Zustände bilden als Funktion von Kristallrichtung und Energie die Energiebänder als Resultat überlappender Elektronenorbitale der beteiligten Atome. Das chemische Potential der Elektronen liegt bei Isolatoren und Halbleitern in der Bandlücke, die den Bereich nicht erlaubter Elektronenenergien darstellt; dort ist die elektronische Zustandsdichte für einen perfekten Kristall gleich Null. Anders als bei Metallen gibt es somit kein teilweise besetztes Leitungsband, in dem genügend Zustände der Ladungsträger innerhalb der Energie $k_B T$ um das Fermi-Niveau E_F liegen. Um die zum Ladungstransport nötigen freien Zustände zu erreichen und so die kinetischen Energien während eines elektrischen Stroms aufzunehmen, müssen die Elektronen in Halbleitern durch thermische Anregung in das Leitungsband angehoben werden.

Die große Bandlücke des SnO_2 von 3,6 eV verhindert aber einen nennenswerten Leitungsbeitrag durch thermische Anregung von Ladungsträgern aus dem Valenzband ins Leitungsband für Temperaturen bis weit über Raumtemperatur. Geringere Anregungsenergien können auftreten, wenn man eine Dotierung des Wirtsgitters mit gleichartigen Störstellen durch Fremdatome oder Gitterfehlstellen wie Sauerstoff-Leerstellen annimmt. Diese Art von Gitterpotentialtöpfen ist in Abb. 2.1(a) auf S. 22 schematisch dargestellt. Es entstehen ein oder mehrere Zustände in der Bandlücke, bei sehr großen Dotierungskonzentrationen sogar Störbänder, nahe den Bändergrenzen. Dabei würde das chemische Potential aber zwischen dem neu entstandenen Zustandsniveau und der benachbarten Bandkante liegen und so würde die Ladungsträgerpopulation nach der Fermi-Statistik durch diese geringere Energiedifferenz dominiert werden. Die Ladungsträger dieser Donator- oder Akzeptorniveaus könnten dann schon bei viel geringeren Temperaturen die bekannte elektrische Störstellenleitung in einem Halbleiter ermöglichen.

Lokalisierung

Sind die Störstellen im Halbleitergitter jedoch Kristallfehler, die Potentialverzerrungen verursachen, können sie Ladungsträger einfangen. Diese *Traps* können so elektronische Zustände erzeugen, die energetisch tief in der Bandlücke zu finden sind. Sind diese Störstellen im Kristallgitter sowohl räumlich als auch energetisch zufällig und homogen verteilt, können die Abstände und die Energiedifferenzen derart vorliegen, dass die Zustände lokalisiert sind. Die Abb. 2.1(b) zeigt, wie diese unregelmäßigen Elektronenfallen eine breite, aber niedrige Zustandsdichteverteilung tief in der Bandlücke verursachen. Diese Elektronen können dann über eine thermisch angeregte *Hopping*-Leitung zur Leitfähigkeit beitragen. Die Zustandsdichte $N(E)$ wird im Zusammenhang mit Ladungsträger-*Hopping* als eine Zustandsdichte in einem elektronischen Störstellenband innerhalb der verbotenen Zone verstanden.

Die Vorstellung lokalisierter Elektronenzustände soll hier den Arbeiten von Mott und Anderson folgen [127, 128]. Immer dann, wenn trotz der endlichen Zustandsdichte $N(E)$ in der Bandlücke und nahe des chemischen Potentials

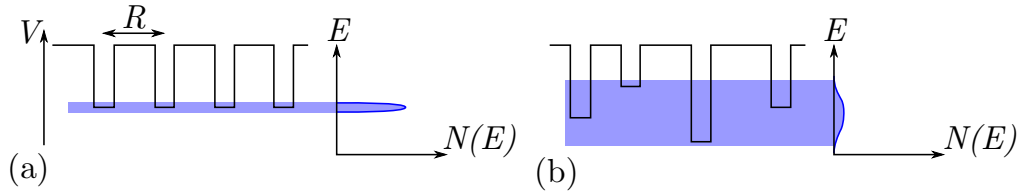


Abbildung 2.1: Potentialtöpfe in einem Kristallgitter: (a) gleichförmige Störstellenpotentiale bilden ein schmales Störband mit hoher Zustandsdichte, (b) Anderson-Zustände, die unregelmäßig in Raum und Energie verteilt sind, ergeben eine viel breitere Zustandsdichteverteilung. Nach: [126]

die Elektronenbeweglichkeit für Temperaturen am absoluten Nullpunkt verschwindet, sollen diese Zustände lokalisiert sein. Neben dieser Definition der Lokalisierung über ihre Auswirkung auf die Leitfähigkeit, die man auch in der Form

$$\sigma(T=0) = 0 \quad (2.7)$$

darstellen kann, kann man auch die Vorstellung lokalisierter Wellenfunktionen anführen. Man spricht von einer Lokalisierung der Elektronen, wenn ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb eines Energieintervalls und eines Volumens, das der Unschärferelation genügt, gleich Eins ist. Äquivalent dazu gilt, dass die Eigenfunktionen der Elektronen-Schrödinger-Gleichung außerhalb des Lokalisierungsbereichs bei den Potentialfällen exponentiell abklingen. Wenn die elektrische Leitung in einem solchen Festkörper mit lokalisierten Zuständen durch Hüpfprozesse beschrieben werden kann, ergibt sich ein Lokalisierungskriterium durch die Betrachtung zweier Potentialfallen mit dem räumlichen Abstand R und deren elektronischer Energiewerte [129]. Die beiden Zustände, zwischen denen der Elektronensprung stattfindet, unterscheiden sich energetisch um ΔW . Solange die Energiedifferenz groß genug ist, kommt es zu keiner merklichen Wechselwirkung zwischen den Zuständen und die Lokalisierung bleibt bestehen. Die Delokalisierung tritt erst auf wenn der Wert ΔW deutlich kleiner ist als die Überlappungsenergie. Wenn man die Energie U , die in etwa der Bindungsenergie des Elektrons in der Potentialfalle entspricht, und die räumliche radiale Ausdehnung $1/\alpha$ des elektronischen Wellenpakets

kennt, kann eine Delokalisierungsbedingung formuliert werden als

$$|\Delta W| < U \exp(-\alpha R). \quad (2.8)$$

Perkolationslimit

Man kann ein Leitungsnetzwerk konstruieren, indem man alle *Traps* in einem Festkörpervolumen, die die Bedingung (2.8) erfüllen, durch eine symbolische *Hopping*-Bindung verknüpft. Wenn nur so wenige solcher Bindungen bestehen, dass einige Störstellen nur voneinander getrennte Inseln bilden und die restlichen Verknüpfungen gar keine Partner haben, wird das gesamte System als lokalisiert bezeichnet. Reicht dieses Netzwerk aus *Hopping*-Bindungen jedoch über das ganze Volumen, sind die Eigenzustände der *Traps* delokalisiert. Aus dieser Anschauung kann man ein kritisches Perkolationslimit $\tilde{\eta}$ zwischen dem lokalisierten und dem delokalisierten Zustand des Systems ableiten. Dieses Limit ist die Obergrenze für die durchschnittliche Anzahl solcher Sprungverknüpfungen pro Störstelle, für die die Zustände noch lokalisiert sind. Ein Netzwerk mit einem typischen Wert für $\tilde{\eta}$, der im Bereich 2–3 liegt, ist in Abb. 2.2 auf S. 24 skizziert. Aus dem Ansatz der Perkolationsstheorie folgt, dass $\tilde{\eta}$ unabhängig von den physikalischen Parametern wie Zustandsdichte, Ausdehnung der Wellenfunktionen oder Bindungsenergien ist; einzig die Geometrie des Netzwerks hat Einfluss. Nach Ambegaokar *et al.* [129] folgt dann

$$16\pi N(E_F) U / \alpha^3 < \tilde{\eta} \quad (2.9)$$

als Richtlinie für eine maximale Zustandsdichte, bei der *Hopping*-Leitung als Leitungsprozess erwogen werden kann. In einem System, in dem die elektronischen Zustände lokalisiert sind und so die Energien der *Hopping*-Zentren zufällig verteilt sind, müssen die Hüpfprozesse der Elektronen phononenassistent sein, um der Energieerhaltung zu genügen. Somit wird ein Temperaturbereich betrachtet, in dem die thermische Anregung von Ladungsträgern über das *Gap* zu vernachlässigen ist. Gleichzeitig ist aber die Anzahl der lokalisierten Zustände, die Tunnelwahrscheinlichkeit und die Phononenzustandsdichte genügend groß für den Prozess des *Hoppings*.

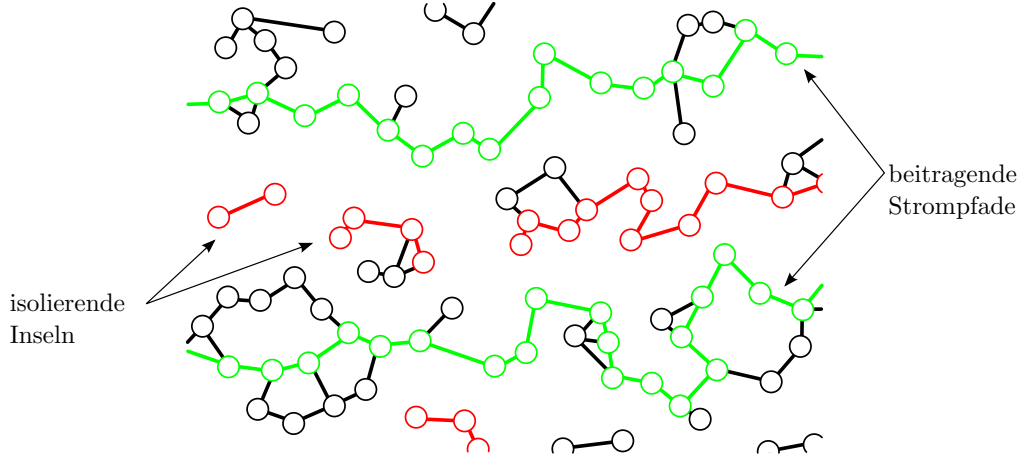


Abbildung 2.2: Die schematische Darstellung eines Leitungsnetzwerks, das durch alle symbolisch verknüpften *Hopping*-Störstellen aufgespannt wird. Die Strompfade führen entlang der günstigsten Verbindungen zwischen delokalisierten Elektronenfallen und ermöglichen Ladungstransport durch den Festkörper. Wenn sie das gesamte Volumen überspannen (grün —), tragen sie effektiv zu einer Gleichstromleitfähigkeit bei. Die Cluster, die untereinander unverbunden sind, bilden isolierende Inseln (rot —). Die Anzahl der Verbindungen pro *Hopping*-Position entspricht dem typischen Wert von 2–3 für $\tilde{\eta}$.

Hopping-Wahrscheinlichkeit

Die Wahrscheinlichkeit p , dass ein Elektron bei einer Temperatur T von einem lokalisierten *Hopping*-Zentrum zu einem zweiten springt, dessen Energie um ΔW größer ist, wird durch die drei folgenden Faktoren bestimmt [126, 130].

Der erste Faktor ist der Koeffizient ω_{ph} , der den Einfluss der Phononenwechselwirkung auf die Hüpfprozesse beschreibt. Dieser Faktor entspricht in etwa der typischen, maximalen Phononenfrequenz in einem Festkörper, die aus der Debye-Frequenz abgeleitet wird:

$$\omega_{\text{ph}} \sim \omega_{\text{D}} = \Theta_{\text{D}} k_{\text{B}} / \hbar. \quad (2.10)$$

Die Größenordnung von ω_{ph} beträgt somit $10^{12} - 10^{13}$ Hz. Die Näherung für diesen Wechselwirkungskoeffizienten ergibt sich aus den Beträgen der Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Zuständen. In dem Fall, dass $\Delta W / \hbar$ kleiner als die vorhandenen Phononenfrequenzen ist, kann der Energiebeitrag

für den Sprung direkt durch einen Elektron-Phonon-Stoß transferiert werden. Man erhält eine Übergangswahrscheinlichkeit, die sowohl von der Zustandsdichte der *Traps*, deren Abständen und den Energiedifferenzen als auch von der Phononenenergie und deren Phasengeschwindigkeit ω/k abhängig ist. Falls der energetische Abstand der *Hopping*-Zentren aber größer als $\hbar\omega_{\text{ph}}$ wird, können die Elektronensprünge nur durch Multiphononenprozesse angeregt werden. Insbesondere in polaren Halbleitern können stark lokalisierte Zustände durch die Gitterverzerrung an der Elektronenfalle einen zusätzlichen Beitrag in der Aktivierungsenergie aufweisen, der Mehrfachstöße bei der *Hopping*-Leitung unerlässlich macht.

Der nächste Beitrag, der die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit beeinflusst, ist der Boltzmann-Faktor. Hierin geht das Verhältnis aus der Energiedifferenz der beiden Zustände und der herrschenden Temperatur ein:

$$\exp(-\Delta W/k_{\text{B}}T). \quad (2.11)$$

Der dritte Faktor berücksichtigt die Überlappung der Wellenfunktionen der eingesperrten elektronischen Zustände der Ladungsträger. Diese Größe wird maßgeblich von der räumlichen Ausdehnung des lokalisierten Zustands bestimmt. Wenn der Abstand R groß und die Überlappung dadurch gering ist, ergibt sich der Faktor

$$\exp(-2\alpha R). \quad (2.12)$$

Hier ist $1/\alpha = a_{\text{eff}}$ wieder die räumliche Abklinglänge der Wellenfunktion. Man sieht sofort, dass dieser Exponent für solche Abstände R gerade Eins wird, für die sich die Einhüllenden der Wellenfunktionen berühren. Dieser Schluss geht aber von der einfachen Annahme eines Quasi-Wasserstoff-Systems aus. Dabei wird die Ausdehnung der Wellenfunktion des eingefangenen Elektrons mit dem klassischen Bohr-Radius a_{eff} gleichgesetzt, der durch das umgebende Dielektrikum und eine effektive Ladungsträgermasse skaliert wird. Es gilt

$$a_{\text{eff}} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \frac{\epsilon_r}{m_e^*}. \quad (2.13)$$

Für die Gültigkeit dieser Näherung der Ausdehnung der *Hopping*-Zustände

muss geprüft werden, ob die elektrostatische Verzerrung des Gitters durch die Ladungsträger vernachlässigbar ist. Anderenfalls kann man die polaronischen Quasiteilchen und deren Wellenfunktionen benutzen, um ein passenderes Teilchenmodell zu erzeugen.

Wenn die drei Faktoren, die die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit bestimmen, kombiniert werden, ergibt sich

$$p = \omega_{\text{ph}} \exp \left(-2\alpha R - \frac{\Delta W}{k_{\text{B}}T} \right). \quad (2.14)$$

Um eine Gleichung für den Ladungstransport durch *Hopping* zu erhalten, betrachtet man die Teilchenbewegungen als Diffusionsprozess. Die eindimensionale Bewegung von Teilchen in x -Richtung kann nach [131] mit dem Diffusionskoeffizienten D formuliert werden als

$$\overline{x^2} = 2D\tau \quad \text{woraus für 3D folgt} \quad D = \overline{x^2}/6\tau. \quad (2.15)$$

In der hier beschriebenen Situation sollen nur die Elektronen am *Hopping* teilnehmen, die im Intervall $k_{\text{B}}T$ um E_{F} liegen. Somit erhalten wir die Anzahl der beteiligten Ladungsträger aus der Zahl der besetzten Zustände $N(E_{\text{F}})k_{\text{B}}T$. Die Sprungdauer τ in Gl. (2.15) wird durch den Kehrwert der Sprungrate $\Gamma = np$ ersetzt, der gerade das Produkt aus Teilchenzahldichte und der Sprungwahrscheinlichkeit p in Gl. (2.14) ist. Der mittlere Weg eines Teilchens ist hier außerdem gleich der Sprungweite R . Der Diffusionskoeffizient für n Teilchen ergibt sich zu

$$D = \frac{1}{6} p R^2 N(E_{\text{F}}) k_{\text{B}}T \quad (2.16)$$

Zu beachten ist, dass p die Wahrscheinlichkeit pro Zeit nur solcher Sprünge ist, die zu einer bestimmten *Hopping Site* erfolgen; der Vorfaktor $1/6$ aus Gl. (2.15) entfällt daher in den folgenden Gleichungen wieder. Wenn man die Einstein-Smoluchowski-Beziehung auf eine Elementarladung bezieht, folgt [131, 132]

$$D = \mu k_{\text{B}}T/e. \quad (2.17)$$

Mit der so bestimmten Beweglichkeit der Elektronen kann man der Argumen-

tation von Mott und Davis [126] folgend die Leitfähigkeit erhalten:

$$\sigma \approx (e^2/k_B T) p R^2 N(E_F) k_B T \quad (2.18)$$

$$= e^2 p R^2 N(E_F)$$

$$= e^2 R^2 N(E_F) \omega_{\text{ph}} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta W}{k_B T}\right). \quad (2.19)$$

Temperaturabhängigkeit der *Hopping*-Leitung

Um die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu untersuchen, werden die beiden Größen R und ΔW in der Gleichung Gl. (2.19) auf ihre T -Abhängigkeit hin untersucht. Die mittlere Energie zwischen den Störstellen ist reziprok proportional zur Zustandsdichte. Mit dieser Annahme und aus der geometrischen Betrachtung folgen zwei Fälle für die möglichen Elektronensprünge. Entweder springt das Elektron bei stark lokalisierten Zuständen nur bis zur nächsten *Hopping*-Position im Abstand $R = R_0$, und es gilt

$$\Delta W \propto 1/R_0^3 N(E_F), \quad (2.20)$$

oder die Lokalisierungsgröße $1/\alpha > R_0$ reicht weiter als bis zum nächsten Nachbarn, dann gilt

$$\Delta W \propto \alpha^3 / N(E_F), \quad (2.21)$$

Im Bereich hoher Temperaturen haben die *Hopping*-Elektronen genügend Energie, um auch die Zustände hoher Energie zu erreichen. Mit großer Wahrscheinlichkeit springt das Teilchen also zu der nächsten Elektronenfalle. Für große T ergibt der Exponentialfaktor $\exp(-2\alpha R - \Delta W/k_B T)$ in Gl. (2.14) eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit für weite Sprünge, sodass im Wesentlichen nur kurze Sprünge zur Leitung beitragen. Nach Miller und Abrahams ist die Aktivierungsenergie bei dieser Art *Nearest Neighbor Hopping* (NNH) temperaturunabhängig, indirekt variiert sie aber als Funktion des Fermi-Niveaus.

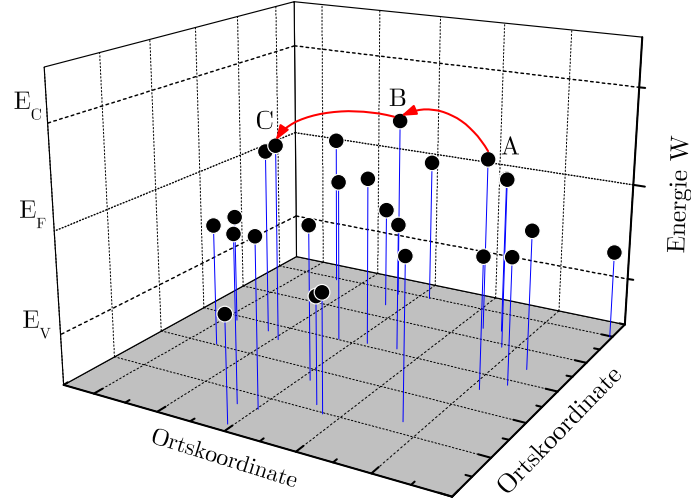


Abbildung 2.3: Die *Hopping Sites* sind sowohl räumlich in allen drei Dimensionen des Festkörpervolumens verteilt als auch energetisch zufällig innerhalb der Bandlücke. Die beiden dargestellten Sprünge von A über B nach C setzen beide wegen der Energieerhaltung eine Wechselwirkung mit Gitterphononen voraus.

Bei niedrigen Temperaturen steigt der Einfluss des Boltzmann-Terms in Gl. (2.14) und die Elektronen können dann mehrere verschieden weit entfernte Sprungziele aus einem größeren Raum auswählen und erreichen so diejenigen mit einem kleineren energetischem Abstand ΔW – dieses Verhalten wird *Variable Range Hopping* genannt.

Variable Range Hopping (VRH)

Die Anzahl der Sprungziele innerhalb des Radius R mit Energien zwischen W und $W + \Delta W$ ist

$$\frac{4\pi}{3} R^3 N(W) \Delta W. \quad (2.22)$$

Wenn viele Zustände innerhalb dieses Volumens am Fermi-Niveau existieren, ist der mittlere energetische Abstand

$$\Delta W = \frac{3}{4\pi R^3 N(W)}. \quad (2.23)$$

Mit diesem Energiebetrag kann man jetzt den Ausdruck für die *Hopping*-Frequenz Gl. (2.14) auswerten und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit Gl. (2.19) ist dann proportional zu

$$\omega_{\text{ph}} \exp \left(-2\alpha R - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) k_B T} \right). \quad (2.24)$$

Für die wahrscheinlichste Sprungweite kann man das Argument der Exponentialfunktion maximieren und erhält durch d/dR

$$0 \stackrel{!}{=} -2\alpha + \frac{9}{4\pi R^4 N(E_F) k_B T} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad R(\alpha, N(E_F), T) &= \left(\frac{9}{8\pi \alpha N(E_F) k_B T} \right)^{1/4} \\ &= \left(\frac{9}{8\pi \alpha \xi} \right)^{1/4} \quad \text{mit} \quad \xi = N(E_F) k_B T. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Mit dieser Bestimmungsgleichung kann man Gl. (2.19) bzw. Gl. (2.24) umschreiben zu

$$\begin{aligned} \sigma &\propto \exp \left(-2\alpha \left(\frac{9}{8\pi \alpha \xi} \right)^{1/4} - \frac{3}{4\pi} \left(\frac{9}{8\pi \alpha \xi} \right)^{-3/4} \xi^{-1} \right) \\ &= \exp \left(- \left(\frac{\beta \alpha^3}{\xi} \right)^{1/4} \right). \end{aligned}$$

Einsetzen von ξ ergibt:

$$\sigma \propto \exp \left(- \left(\frac{\beta \alpha^3}{N(E_F) k_B T} \right)^{1/4} \right). \quad (2.27)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch VRH ist also gegeben durch

$$\sigma \propto \exp \left(- (T_0/T)^{1/4} \right) \quad \text{mit} \quad T_0 = \beta \alpha^3 / N(E_F) k_B. \quad (2.28)$$

Hierin hat β den Wert 18,11. In anderen Arbeiten wurde die gleiche $T^{1/4}$ -Abhängigkeit hergeleitet, aber mitunter führten andere Koeffizienten der Ex-

ponentialfunktion zu kleineren β -Werten zwischen 1,78 und 2,28 [88, 129, 133–135].

Bei der Auswertung der spezifischen Leitfähigkeit von Zinndioxid- und Tindioxid-Schichten in Kap. 5.3 und 5.5 hinsichtlich einer Temperaturabhängigkeit nach Gl. (2.28) werden die Messwerte für σ in einem $\ln(\sigma_0)-T^{1/4}$ -Diagramm aufgetragen. Dazu werden die Leitfähigkeiten quasi durch ihre temperaturunabhängigen Koeffizienten dividiert, um ein einheitenloses σ_0 zu erhalten und den Logarithmus mathematisch korrekt bilden zu können.

3

Materialien und Präparation

3.1 Zinndioxid-Schichten

3.1.1 Eigenschaften von Zinndioxid

Das Zinndioxid ist ein hochtransparentes Metalloxid und ein *Wide Bandgap*-Halbleiter mit einem E_G von 3,6 eV [92, 93]. Das Material ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und alkalischen Lösungen; allerdings findet eine starke Wechselwirkung mit Umgebungsgasen statt, die zu einer Veränderung des Sauerstoff-Gehalts und somit der Stöchiometrie in dünnen SnO_2 -Schichten führt. Die Bereiche nahe der Oberfläche können aufoxidiert oder ärmer an Sauerstoff werden. Da die elektrische Leitfähigkeit dieses Oxids von der Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen bestimmt wird, zeigen die Schichten einen spezifischen Widerstand, der von den Gaspartialdrücken abhängig ist. Meist führt diese Fehlstoichiometrie zu einer extrinsischen n -Leitfähigkeit in dem Halbleiter. Durch die fehlenden Sauerstoff-Atome werden einige der $5p^2$ -Elektronen des Zinns nicht gebunden und bilden so ionisierbare Störstellenzustände in der Bandlücke. Eine elektrische Leitung nach diesem Schema würde auf einen Ladungstransport im Bandmodell hindeuten. Allerdings wird im Laufe der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass lokalisierte Ladungsträgerzustände und thermische *Hopping*-Prozesse einen erheblichen Teil des Ladungsflusses ausmachen. Die theoretisch bestimmte Bandlücke des Materials stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein [95, 136]. Nach den theoretischen Überlegungen

zu Eigenschaften niedrig indizierter SnO_2 -Oberflächen von Evarestov *et al.* ist aber eine Absorption von Wasser möglich [137]. Die hohen Elektronegativitäten der Atomsorten können eine Dissoziation von Hydroxiden an bestimmten Oberflächen verursachen.

Kristallstruktur

Die am häufigsten auftretende Kristallphase des Zinndioxid ist die tetragonale Rutil-Struktur mit den Gitterkonstanten $a=b=4,737 \text{ \AA}$ und $c=3,186 \text{ \AA}$ [138]. Außerdem kommt SnO_2 in der Anatas- und Brookit-Struktur vor, wobei die Brookit-Kristallphase wegen ihrer geringen Symmetrie sehr selten ist und sich bei Temperaturen über 750°C in der energetisch günstigeren Rutil-Struktur reorientiert. Die dünnen Schichten in der vorliegenden Arbeit kristallisierten in der Rutil-Phase, was durch Röntgen-Diffraktionsmessungen bestätigt wurde. Mit derselben Methode wurden die Gitterkonstanten bestimmt, die zusammen mit Werten aus der Literatur in Tab. 5.1 auf S. 63 aufgeführt sind. Die Struktur gehört zu der Raumgruppe 136 mit der $P4_2/mnm$ -Symmetrie nach Hermann-Mauguin. Die Atompositionen im Gitter sind für Sn $(0,0,0)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$, die der Sauerstoff-Atome $\pm(u, u, 0)$ und $(1/2, 1/2, 1/2) \pm (u, -u, 0)$ mit $u = 0,306$ [139, 140]. Die Einheitszelle in Abb. 3.1 enthält 2 Formeleinheiten SnO_2 wobei die Sauerstoff-Atome darin eine Oktaederkoordination um die Sn^{4+} -Ionen bilden.

Das Material hat durch seine starken ionogenen Bindungen einen hohen Schmelzpunkt bei 1630°C und siedet bei etwa $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$. Berechnungen der Kristallstruktur deuten darauf hin, dass die Bindungen im Vergleich zum Titandioxid einen größeren kovalenten Anteil haben [137]. Die Dichte von Zinndioxid wird mit $6,9 \text{ g/cm}^3$ angegeben, die Mohs-Härte des SnO_2 -Minerals Kassiterit beträgt etwa $6\text{--}7$ [141, 142]. Die Masse einer Formeleinheit SnO_2 beträgt $150,71 \text{ u}$. Das Zinn ist multivalent mit den drei möglichen Oxidationszahlen II und $\pm\text{IV}$, der Sauerstoff hat die Valenzen 0, $\pm\text{I}$ und $\pm\text{II}$. Die Elektronenkonfiguration der beiden Elemente ist $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ für Sn und für O $[\text{He}]2s^22p^4$. Zinn und Sauerstoff haben eine hohe Elektronegativität von 1,96 bzw. 3,44.

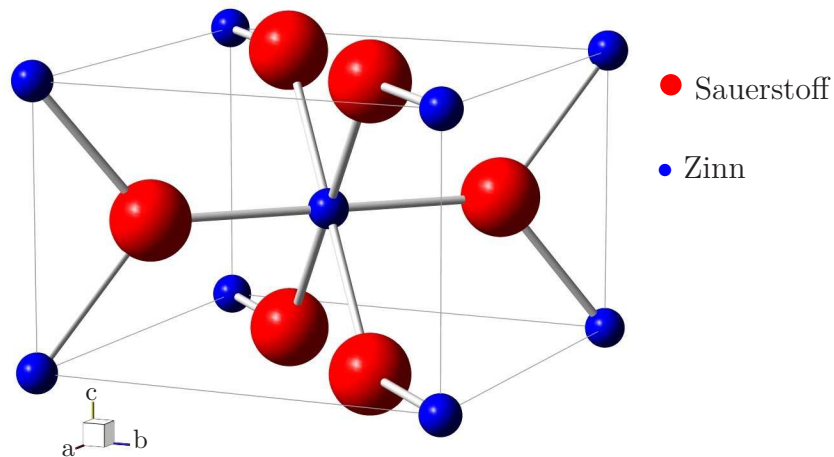


Abbildung 3.1: Kristallstruktur des Zinndioxid mit den Atomen Zinn (• blau) und Sauerstoff (• rot). Die Einheitszelle der Rutil-Struktur beinhaltet zwei Formeleinheiten SnO_2 . Die eingezeichneten Bindungen sind willkürlich gewählt und dienen nur der Anschauung.

Elektronische Eigenschaften

Die Bandstruktur des Zinndioxids wurde unter anderem von Robertson *et al.* mit der Methode der *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) berechnet [136]. Die Ergebnisse der Berechnungen von Bandstrukturen und der Zustandsdichten sind in Abb. 3.2 dargestellt. Der Autor erhält Voraussagen für einen direkten Bandübergang im Γ -Punkt mit einer Bandlücke von 3,6 eV, was sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Hauptsächlich bilden die Sauerstoff-2*p*-Orbitale das Valenzband, während die 5*s*- und 5*p*-Orbitale des Zinn das Leitungsband ergeben. Die Valenzbandbreite wird mit 13 eV angegeben, das Leitungsband hat eine Ausdehnung von mehr als 9 eV; beide Werte stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen aus dem Jahr 1976 überein [143]. Allerdings wurde 1978 die Elektronenaffinität X des Zinndioxids, also der energetische Abstand zwischen der Vakuumenergie und der unteren Leitungsbandkante, von Butler *et al.* zu 4,49 eV bestimmt [144].

In etwa die unteren 3 eV des Leitungsbands sind stark durch das *s*-Orbital dominiert, was sich auf die effektive Masse der Leitungselektronen auswirkt, die sich direkt aus der Richtung und dem Betrag der Bandkrümmung ableitet. Die gemessenen Werte für die effektiven Bandmassen in beiden Kristallrichtungen

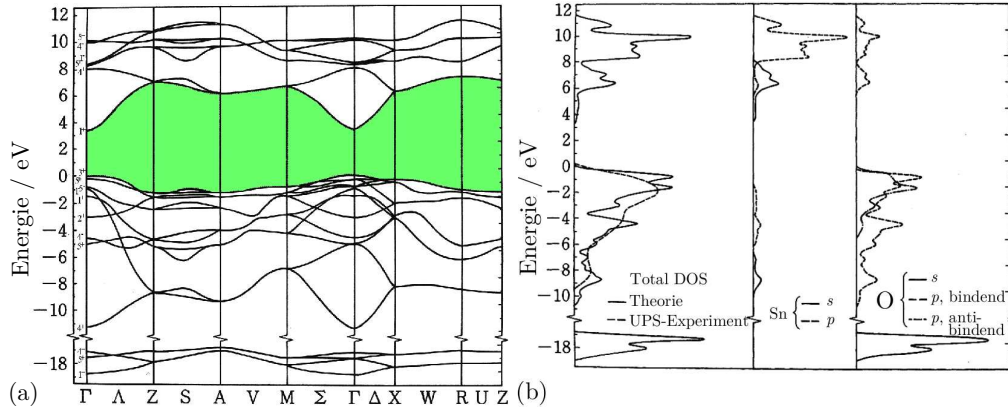


Abbildung 3.2: (a) Die berechnete Bandstruktur von SnO₂ zeigt die direkte Bandlücke von 3,6 eV im Γ -Punkt. (b) Die Zustandsdichte (DOS) im Vergleich zu experimentellen Daten aus UPS-Messungen und die einzelnen Orbitalbeiträge nach [143]. Aus [136].

parallel und senkrecht zur c -Achse sind $m_{\perp}^* = 0,299 m_e$ und $m_{\parallel}^* = 0,234 m_e$ [145]. In Abb. 3.2(b) sind die berechneten Zustandsdichten und die einzelnen Orbitalbeiträge der Elemente gezeigt.

Die große Bandlücke des Materials, die mit 3,6 eV einer photonischen Wellenlänge von 344 nm entspricht, führt zu einer hohen Transparenz im sichtbaren und im nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen von 300 nm oder weniger wird vollständig absorbiert; in Abb. 3.3 wird die gemessene Transmissionsrate eines SnO₂-Films gezeigt. Für größer werdende Wellenlängen bis etwa 450 nm steigen diese Werte auf 75–85 % [66, 146]. Für kleinere Photonenenergien bis zu $\lambda = 1000$ nm bleibt das Zinndioxid hochtransparent, darüber hinaus steigt der Anteil der Reflexion stark an. Dadurch eignen sich dünne SnO₂-Schichten gut für wärmeisolierende Beschichtungen [147].

In einer Arbeit von van Daal [122] wurde die statische Dielektrizitätszahl bzw. relative Permittivität ϵ von SnO₂-Einkristallen für die Richtungen parallel und senkrecht zur kristallographischen c -Achse bestimmt. Es ergaben sich Werte von $\epsilon_{\parallel}^c = 9,0 \pm 0,5$ und $\epsilon_{\perp}^c = 14,0 \pm 2,0$.

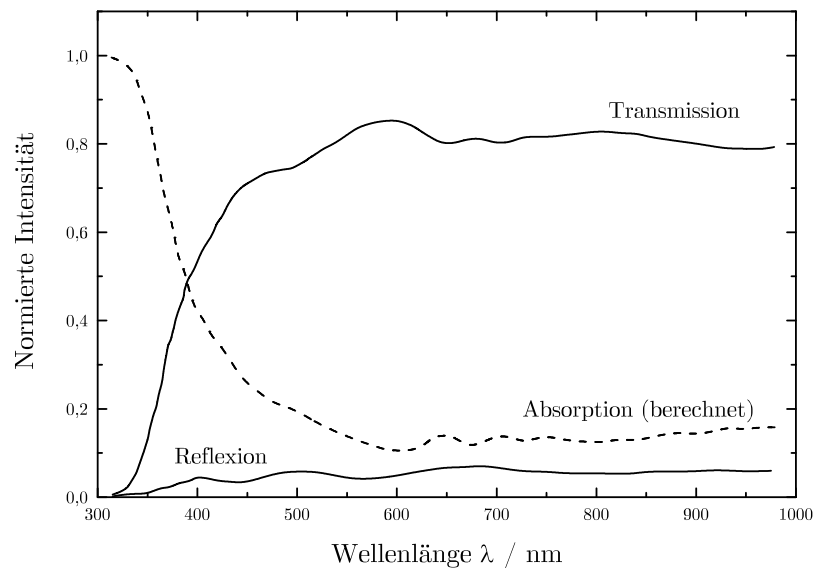


Abbildung 3.3: Transmission, Reflexion und Absorption eines 420 nm dünnen Zinndioxid-Films zwischen 300 nm und 1000 nm. Die Absorption wurde aus den beiden anderen Größen berechnet [146].

3.1.2 Magnetron-Sputtering von SnO_2 -Schichten

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten dünnen Zinndioxid-Schichten wurden durch *Magnetron-Sputtering* auf Quarzglas aufgewachsen. Der Aufbau der Sputteranlage besteht im wesentlichen aus einer Vakuumkammer mit angeflanschem Gaszulauf und Vakuumpumpe, einem Substrat auf der Anodenseite und einem Target vor einem Magnetarray auf der Kathodenseite. Nach dem Evakuieren auf Enddrücke von etwa 10^{-6} mbar wird ein Gasgemisch aus dem Edelgas Argon und Sauerstoff in die Sputterkammer eingebracht. Durch eine Wechselspannung von einigen hundert Volt wird mit elektrisch beschleunigten Elektronen ein Edelgasplasma gezündet. Die Gesamtdrücke bei der Herstellung werden in der verwendeten Anlage im Bereich von $5 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Die bei der Plasmaentladung ionisierten Gasteilchen werden durch die Wechselspannung zur Kathode hin beschleunigt und schlagen dort im Targetmaterial, das hier gesintertes SnO_2 war, Atome und SnO_2 -Moleküle aus. Die durch die mechanischen Stöße zerstäubten Teilchen können dann auf dem

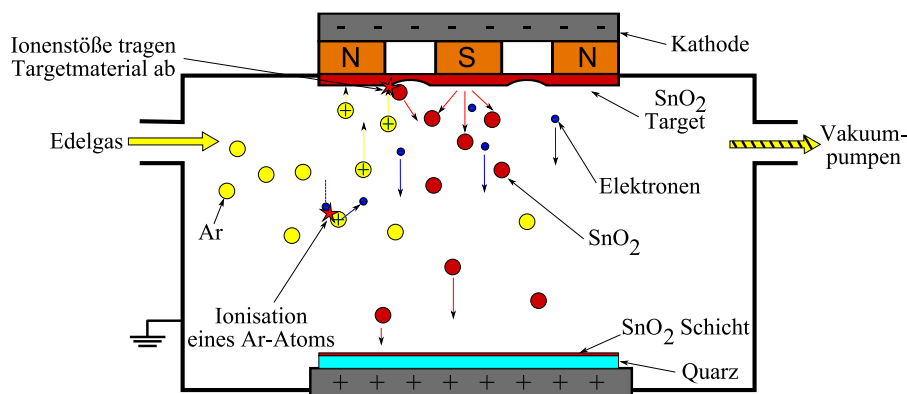


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage. Elektronen und positive Ionen werden von einer Wechselspannung gemäß ihrer Ladung in Richtung Anode bzw. Kathode beschleunigt. Die Elektronen stoßen und ionisieren Gasatome; die Ionen werden neben auftretenden Folgeionisationen auf dem Target aufschlagen und das Targetmaterial zerstäuben, das auf dem Quarzsubstrat auf der Anodenseite kondensiert.

Quarzsubstrat kondensieren. Die wichtigsten Bestandteile einer Magnetron-Sputteranlage sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Durch die Methode des Wechselstrom-Sputterns bzw. *Radio Frequency Magnetron Sputtering* können im Gegensatz zum *DC Sputtering* auch schlecht leitende und sogar isolierende Materialien deponiert werden.

Um das Ionenbombardement zu intensivieren und so möglichst viele Targetatome zu erhalten, ist eine hohe Anzahl von Sekundärelektronen nahe des Targets von Vorteil, um die Ionenentstehung zu begünstigen. Ein Magnetron erzeugt ein Magnetfeld vor der Kathode bzw. vor dem Target, wodurch sich die Elektronen als Folge der Lorentz-Kraft auf Zykloidalbahnen um die Feldlinien bewegen. Die Abb. 3.5 zeigt das Prinzip eines Magnetrons in einer Sputteranlage. Durch diese Ablenkung bleiben die Elektronen länger im Bereich des Targets und können mehr Ionen erzeugen. Die Verwendung eines Magnetrons führt zu einer erhöhten Ionisationsrate von Gasatomen und gleichzeitig auch zu einer Verringerung der Entladungsimpedanz im System. Die Beeinflussung der Ionenflugbahn aufgrund des Magnetfeldes kann an dieser Stelle aber vernachlässigt werden, da sowohl die Argon- als auch die Sauerstoff-Ionen sehr viel schwerer als die Elektronen sind. Durch das Magnetfeld kann die Zün-

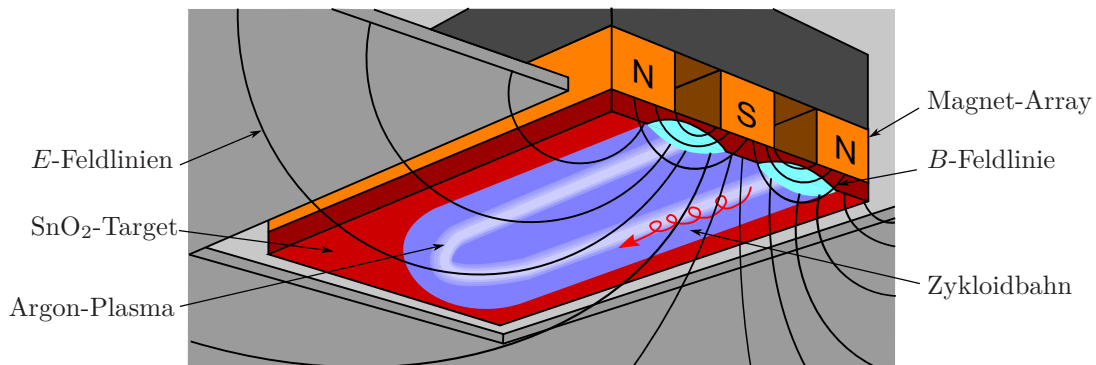


Abbildung 3.5: Das Magnetron einer Sputteranlage erzeugt ein Magnetfeld, sodass die Elektronen auf zykloidale Bahnen um die B -Feldlinien gezwungen werden. Dadurch wird die Anzahl der Ionisationsereignisse vor dem Target stark erhöht. Aus [149].

derung des Plasmas sowohl mit niedrigeren Spannungen als auch bereits bei einem Druck erfolgen, der ohne das Magnetron um einen Faktor 100 größer sein müsste [148]. Allerdings ergibt sich durch das Magnetfeld eine stärkere Abtragung des Targetmaterials dort, wo die B -Feldlinien aus dem Material heraustreten und somit zu einer ungleichmäßigen Abnutzung und Ausbildung von Einbuchtungen führen, wie sie in Abb. 3.5 angedeutet sind.

Die Energien, mit denen die gesputterten Teilchen auf das Substrat auftreffen, können bis zu 100 eV betragen, wenn sie im Volumen nicht mit Gasatomen stoßen. Verglichen mit den kinetischen Energien von thermischen Verdampfungsverfahren, die bei Temperaturen stattfinden, die zu Teilchenenergien im Bereich von 0,1–0,2 eV führen, werden so eine sehr gute Haftung und glatte Oberflächen der gesputterten Schichten erreicht. Die meisten der geladenen Ar-Ionen durchlaufen mehrere Stoßprozesse mit neutralen Argon-Atomen, bevor sie das Target letztlich treffen. Bei diesen Atom-Atom-Stößen kann der Energieübertrag durchaus die gesamte Bewegungsenergie der beschleunigten Ionen auf das gestoßene Teilchen übertragen, wodurch die Ar-Atome am Target nur einen Bruchteil der maximal möglichen Energie zum Ausschlagen der Sputterteilchen zur Verfügung haben. Insgesamt ergibt sich dadurch eine Energieverteilung für die Argon-Ionen und daraus resultierend eine Sputterrate, die ab einer Mindestenergie bei der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials ansteigt und bei hohen Energien in eine Sättigung läuft [150]. Oberhalb

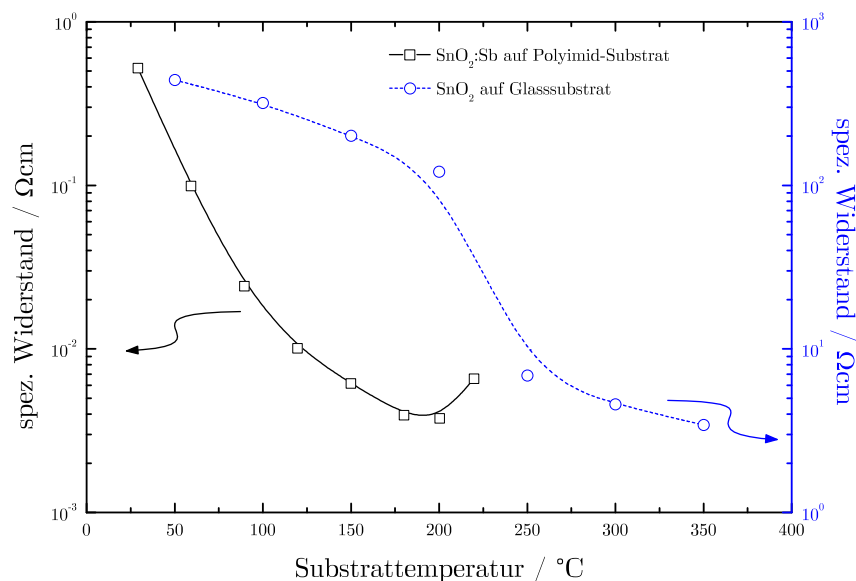


Abbildung 3.6: Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Substrattemperatur während der RF-Sputterherstellung für Temperaturen zwischen 30 °C und 350 °C. Aus: [27] (blau ○) und [29] (schwarz □).

dieser Energien erreichen die Teilchen Beschleunigungen, die immer häufiger zu Ionenimplantationsprozessen führen; der eigentliche Sputterprozess versiegt. Dies geschieht typischerweise bei Energien ab einigen 10 keV. Das Einschlagen der Sputterteilchen sorgt natürlich auch für eine Erwärmung des Substrats, allerdings erreicht diese bei Sputterprozessen im Vergleich zu anderen Beschichtungstechniken nur Temperaturen bis zu einigen hundert Grad Celsius.

Die Auswirkung der Substrat-Temperatur auf die Schichteigenschaften muss an dieser Stelle aber beachtet werden, da die thermische Energie der Teilchen auf dem Substrat deren Mobilität und somit die Rekristallisierung bestimmt. Die Untersuchungen an dünnen Schichten, die in der Arbeit von Hamzaoui *et al.* [27] beschrieben werden, ergeben, dass der spezifische Widerstand von SnO₂-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur um mehr als zwei Größenordnungen variieren kann. In Abb. 3.6 ist der Widerstand als Funktion der Substrattemperatur zwischen 30 °C und 350 °C gezeigt. Bis zu einer

Tabelle 3.1: Die Herstellungsparameter Sputterleistung, Gesamtdruck, Gaspartialdrücke und Druckvolumenanteile für die SnO₂-Probensorten RUN1 bis RUN8

SnO ₂	Leistung <i>W</i>	p_{tot} 10 ⁻² mbar	p_{O_2} 10 ⁻⁴ mbar	p_{Ar} 10 ⁻² mbar	Anteil O ₂ , $p_{\text{O}_2}/p_{\text{tot}}$ Vol.-%
RUN1	100	0,5	7,500	0,425	15,00
RUN3	100	1,5	22,55	1,275	15,00
RUN4	200	1,5	22,55	1,275	15,00
RUN5	100	0,5	2,268	0,477	4,54
RUN6	200	0,5	2,113	0,478	4,23
RUN7	100	1,5	6,338	1,437	4,23
RUN8	200	1,5	6,338	1,437	4,23

Temperatur von etwa 250 °C sinkt der spezifische Widerstand der Schichten enorm und erfährt bis zur maximal gemessenen Temperatur eine Sättigung. Die Untersuchungen von Hao *et al.* zeigen ebenfalls ein Absinken des Schichtwiderstands für steigende Temperaturen bis 200 °C [29]. Als Ursachen wird ein Anstieg der Kristallitgröße mit der Substrattemperatur genannt. Das führt zu einer Verringerung des *Grain Boundary Scattering* an den Korngrenzen und größerer Mobilität der Ladungsträger. Außerdem unterstützen hohe Temperaturen während des Sputterprozesses den Einbau von Dotierungselementen, was durch eine Vermehrung von Ladungsträgern den Widerstand verringert. Der Anstieg des Widerstands bei 220 °C in der selben Messkurve ist die Folge von einer einsetzenden Zerstörung der Polymer-Substrate durch deren Hitzeempfindlichkeit.

Die in der vorliegenden Arbeit angewandte Methode wird auch als reaktives Sputtern bezeichnet, da dem Sputterprozess noch zusätzlicher Sauerstoff zugeführt wird, der sich mit den zerstäubten Zinn-Sauerstoff-Komplexen verbindet und so den Grad der Oxidation beziehungsweise die Stöchiometrie beeinflusst. Bei diesem Verfahren erreichen die Substrate Temperaturen von etwa 200–250 °C, je nach Abstand zwischen dem Sputtertarget und dem Substrat bzw. der thermischen Ankopplung an die Vakuumkammer. Die in dieser Arbeit gesputterten Zinndioxid-Schichten wurden bei Substrattemperaturen von etwa 200 °C aufgetragen.

Jede mit den verschiedenen Techniken hergestellte dünne Zinndioxid-Schicht

sollte eine möglichst hohe Homogenität der Struktur und der Oberfläche aufweisen, um sichere Schlüsse aus den Messresultaten ziehen zu können. Schwierigkeiten, die bei der Herstellung des Metalloxids auftreten können, sind unter anderem das Vorkommen der drei verschiedenen möglichen Kristallphasen des SnO_2 , die in Kapitel 3.1.1 kurz angesprochen werden, amorphe Bereiche oder eine Phasensegregation mit metallischen Zinnbereichen [151]. Des Weiteren kann eine reduzierte Sauerstoff-Zugabe beim Sputtern, die die gewünschte Bildung von unterstöchiometrischem $\text{SnO}_{2-\delta}$ verursachen soll, zum Auftreten der SnO-Phase führen [151–153].

Das gewählte Herstellungsverfahren des Magnetron-Sputters ist eine gebräuchliche Methode für Metalloxid-Schichten, die eine gute Haftung auf dem Substrat und eine glatte Oberfläche gewährleisten soll. Die für das Sputtern typischen hohen Teilchenenergien sorgen zwar für eine gute Auftragung auf das verwendete Substrat, allerdings ergibt sich dadurch auch eine sehr hohe Mobilität der aufgesputterten Teilchen auf der Substratoberfläche. Bis diese schnellen Atome und Moleküle genügend Energie an die Umgebung abgegeben haben und sich anlagern, kann die Oberflächenstruktur des Substratkristalls oder die Ordnung bereits kondensierter Sputteratome wieder empfindlich gestört werden, wenn man eine Energieübertragung mit großen Beträgen für einzelne Stöße annimmt. Da sich die Atome mit großer Wahrscheinlichkeit genügend weit in lateraler Richtung bewegen und sich somit gruppieren können, findet das für die Epitaxie typische Inselwachstum zwar statt, aber die Zerstörungen durch noch nicht abgeregte Teilchen betrifft viele der gebildeten Strukturen. Auch wenn die beiden thermodynamisch ungünstigeren Kristallphasen Anatas und Brookit während der Herstellung auftreten, wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Schicht wahrscheinlich in der tetragonalen Rutilphase erstarren, was hinreichend oft mit Röntgen-Diffraktometrie (XRD) bestätigt werden konnte [28, 31, 33, 154, 155].

Allerdings wurden in der Arbeit von Gubbins *et al.* [151] auch dünne SnO_2 -Schichten durch reaktives Magnetron-Sputtern hergestellt, in denen kristalline halbleitende Säulenstrukturen in einer isolierenden, amorphen Matrix entstanden. Die dort untersuchten Schichten wurden auf aufoxidierten Silizium-Substraten, und nicht wie in der vorliegenden Arbeit auf amorphem SiO_2 , auf-

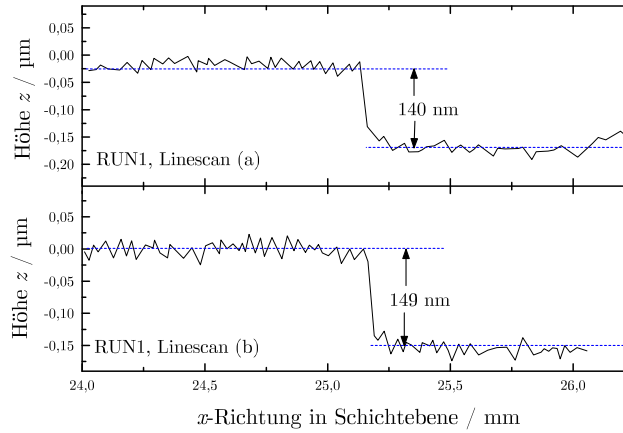


Abbildung 3.7: Zwei Einzelmessungen an der Probe RUN1 ergaben die hier gezeigten *Linescans* mit 140 nm und 149 nm Schichtdicke. Die *Linescans* wurden jeweils um eine lineare Steigung korrigiert, die durch Schräglage der Probe verursacht wurde, so dass die eingezeichneten Ausgleichsgeraden horizontal liegen.

gebracht. Dennoch sind die Sputterparameter wie Partialdrücke und Sputterleistung aus der Veröffentlichung recht ähnlich und lassen somit einen direkten Vergleich zu den hier untersuchten Proben zu. Die Möglichkeit der Amorphisierung des Materials durch noch höhere Teilchenenergien muss definitiv in Betracht gezogen werden, da die hier verwendeten Sputterleistungen mit 100–200 W mehr als doppelt so groß sind wie die 40–80 W bei Gubbins *et al.* In einer Arbeit von Kissine *et al.* wurde das Schichtwachstum von SnO_2 modelliert und es ergab sich eine hohe Wahrscheinlichkeit für amorphe Strukturen für bestimmte Sauerstoff-Flussraten bei der Herstellung [153]. Es wurden in diesen gesputterten Schichten auch metallisches Sn und SnO beobachtet.

3.1.3 Schichtdickenmessung der SnO_2 -Proben

Da für die Berechnung der spezifischen Widerstände die Schichtdicke d der dünnen Zinndioxid-Schichten bekannt sein muss, wurden die Proben mit einem *TalyStep* Schichtdickenmessgerät vermessen [156]. Dazu wurde das Sub-

Tabelle 3.2: Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der SnO_2 -Filme mit dem *TalyStep*. Die Höhen wurden jeweils zwischen 3 und 5 mal pro Stufe vermessen, so dass der Mittelwert und eine Standardabweichung angegeben werden konnte.

Probe	RUN1	RUN3	RUN4	RUN5	RUN7	RUN8
Schichtdicke						
d / nm	153 ± 8	138 ± 6	275 ± 12	211 ± 9	247 ± 11	397 ± 1

strat vor dem Auftragen des SnO_2 an einer Stelle mit einer Maske abgedeckt, wodurch eine Materialstufe entstanden ist. Das Gerät führt eine mikroskopisch ausgedünnte Diamantspitze über die Probenoberfläche und kann so die Erhebung der aufgesputterten Stufe quantitativ detektieren. Die Messspitze überträgt die Unebenheiten der Oberfläche auf eine magnetische Sonde, die ölgedämpft innerhalb einer elektrischen Spule schwingt. Die induzierten Spannungen werden zu einem Messsignal verstärkt und ergeben so einen Querschnitt der Oberflächenstruktur in Form eines Linescans, wie er in Abb. 3.7 beispielhaft gezeigt wird. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen sind in Tab. 3.2 zusammengestellt.

3.1.4 Probennomenklatur

Die Quarzsubstrate mit den verschiedenen aufgesputterten SnO_2 -Schichtsorten RUN1 bis RUN8 wurden nach der Herstellung und der Schichtdickenmessung in kleinere Probenstücke für die nachfolgenden Messungen zerteilt. Aus dem $25 \times 75 \text{ mm}^2$ großen Substrat wurden durch Ritzen und Brechen rechteckige Einzelproben mit Kantenlängen von 5–7 mm herausgetrennt. Die Probenstücke einer Probensorte wurden mit einer fortlaufenden Nummerierung versehen. Im Folgenden werden die Probenstücke so anhand ihrer eindeutigen Bezeichnung unterschieden; beispielsweise bezeichnet RUN1.03 das dritte Probenstück der Probensorte RUN1.

3.2 Titandioxid-Schichten

3.2.1 Eigenschaften von Titandioxid

Titandioxid ist ein Metalloxid, das wie das Zinndioxid in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorkommt. Die häufigsten sind die tetragonalen Rutil- und die Anatas-Strukturen, thermodynamisch ungünstiger ist die komplexere Brookit-Gittergeometrie. Auch das TiO_2 wird als gleichzeitig transparentes und leitendes Material für Solarzellen, organische LEDs (OLEDs), Fensterbeschichtungen, Displays und Gassensoren verwendet. Unter den dotierten TiO_2 -Verbindungen ist Indium-Titandioxid mit elektrischen Widerständen in der Größenordnung von $10^4 \Omega\text{cm}$ das am weitesten verbreitete Material für technische Anwendungen.

Elektronische Eigenschaften

Die Bandlücke aus optischen Untersuchungen der beiden häufigeren Kristallphasen ist ähnlich groß und liegt bei etwa 3,0 eV für Rutil- TiO_2 und bei bis zu 3,2 eV in Anatas [157–159], und ist damit um einige Zehntel Elektronenvolt kleiner als die des Zinndioxids. Die berechnete Bandstruktur der Rutil-Phase ist in Abb. 3.8 gezeigt.

Untersuchungen an Titandioxid deuten darauf hin, dass in diesem *Wide Bandgap*-Halbleiter das Modell der Ladungsträger, die thermisch über die Bandlücke angeregt werden, nicht ausreicht, um die elektrische Leitung zu beschreiben [160, 161]. Der elektrische Transport geschieht durch Ladungsträger, die in lokalisierten Zuständen existieren und thermisch zu *Hopping*-Prozessen angeregt werden können. Die Leitung wird in diesem Metalloxid im Gegensatz zum Zinndioxid von den $3d$ -Elektronen und nicht von den $5s$ -Elektronen getragen. Die sehr ähnlichen Metalloxide kristallisieren beide in der Rutil-Struktur, wobei das Titandioxid eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit zeigt. Der spezifische Widerstand entlang der kristallographischen c -Achse ist kleiner als senkrecht dazu [162]. Im Vergleich zum Zinndioxid wurde die Ladungsträgerbeweglichkeit in TiO_2 -Einkristallen zu viel kleineren Werten bestimmt und erreichte im Vergleich zu Zinndioxid-Einkristallen nur Werte, die um den Fak-

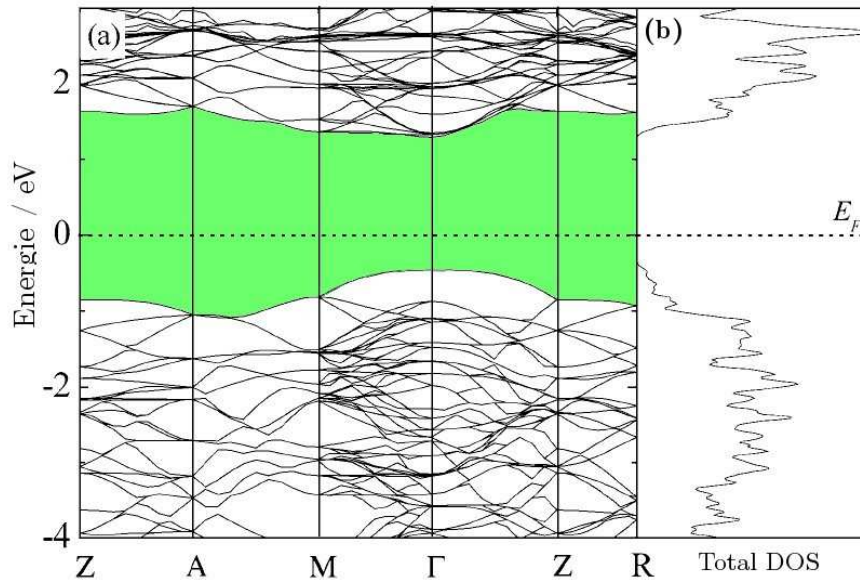


Abbildung 3.8: (a) Die mit der GGA-Methode berechnete Bandstruktur von TiO_2 zeigt eine direkte Bandlücke von etwa 1,75 eV und unterschätzt damit den experimentell bestimmten Wert von 3,0 eV im Γ -Punkt. (b) Die Gesamtzustandsdichte (*Total DOS*). Aus [159].

tor 100 darunter lagen [163]. Ob nun die Ladungsträger in Form von großen oder von kleinen lokalisierten Polaronen beschrieben werden müssen ist nicht ganz schlüssig. Die beiden Fälle können nicht an einem kritischen Wert unterschieden werden; eher kann die Beweglichkeit als Indikator verstanden werden, die durch das Verhältnis der freien Weglänge der Quasiteilchen und ihrer Entfernung zum nächsten Nachbarn bestimmt wird. Wenn die Beweglichkeit also gering ist, muss man von der Möglichkeit lokalisierter Ladungsträgerzustände ausgehen. *Large Polarons* können durch eine steigende Streuung an optischen Phononen identifiziert werden, wohingegen die *Hopping*-Prozesse der lokalisierten *Small Polarons* für nicht zu hohe thermische Energien den Gesetzen von Tunnelprozessen gehorchen.

Kristallstruktur von TiO_2

Die Strukturen Brookit und Anatase haben im Vergleich zur Rutil-Phase eine geringere Symmetrie und können nur durch hochenergetische Herstellungsver-

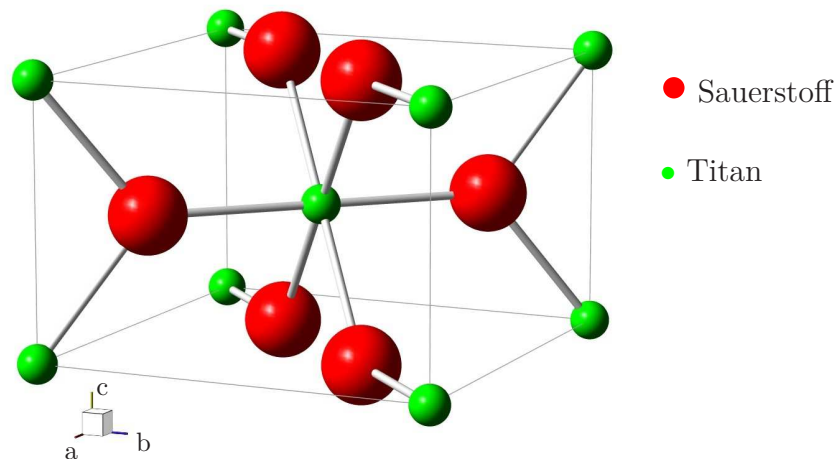


Abbildung 3.9: Kristallstruktur des Titandioxid mit den Atomen Titan (● grün) und Sauerstoff (● rot). Die Einheitszelle der Rutil-Struktur beinhaltet zwei Formeleinheiten TiO_2 . Die eingezeichneten Bindungen sind willkürlich gewählt und dienen nur der Anschauung.

fahren, wie PLD oder Sputtern erzeugt werden. Die Schichten der vorliegenden Arbeit wurden durch thermisches Aufdampfen unter einer Vakuumglocke erzeugt. Die dünnen Schichten kristallisieren mit dieser Herstellungsmethode auf den amorphen Substraten in polykristalliner Form und bilden die tetragonale Rutil-Phase aus. Die Ausdehnung der Einheitszelle beträgt bei TiO_2 entlang der a -Achse $4,59 \text{ \AA}$ und der c -Achse $2,96 \text{ \AA}$ [164]. Die Atompositionen im Gitter und die Raumgruppe entsprechen derer des Zinndioxids, die in Kap. 3.1.1 genannt sind. Das Titandioxid hat in dieser Phase eine spezifische Dichte von $4,2 \text{ g/cm}^3$ [164]. Der Schmelzpunkt beträgt 1855°C und liegt somit fast 300°C über dem von SnO_2 , der Siedepunkt bei 2900°C sogar um 1000°C höher.

3.2.2 Thermisches Aufdampfen von TiO_2 -Schichten

Das TiO_2 wurde mit der Methode des thermischen Aufdampfens als dünne Schicht auf *Ilmasil*-Quarzglas aufgetragen. In der institutseigenen Aufdampf-anlage konnten die TiO_2 -Schichten unter gut kontrollierbaren Bedingungen aufgewachsen werden. Das Ausgangsmaterial für die Schichten war gesintertes Titandioxid in Form von Pellets. Um das schnelle Schmelzen und das gleichmäßige Erhitzen zu gewährleisten, wurden die Pellets mechanisch zerkleinert. Die

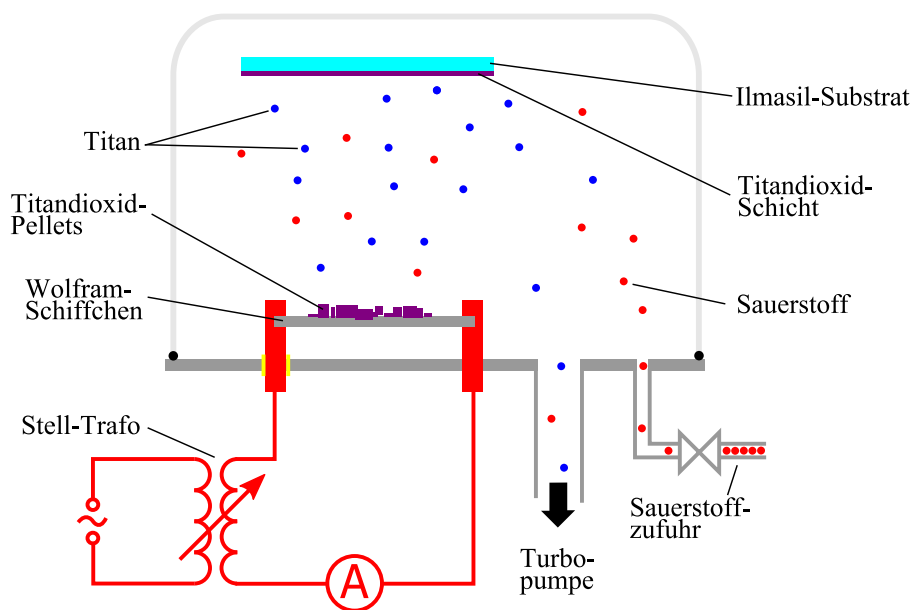


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der Aufdampfanlage für TiO_2 -Schichten. Das Wolfram-Schiffchen wurde bei einer geringen Spannung zwischen 10–20 V von Strömen bis zu 280 A bis zur Weißglut erhitzt. Die TiO_2 -Schmelze verdampfte und schlug sich auf dem etwa 20 cm entfernten Substrat nieder. Durch das Abpumpen und die gleichzeitige Zugabe von Sauerstoff über ein Nadelventil konnte der gewünschte Sauerstoff-Partialdruck eingestellt werden, der die Stöchiometrie der gewachsenen Schichten beeinflusst.

kleinen Stücke wurden auf einem glühenden Wolfram-Schiffchen geschmolzen und verdampft. Das Heizschiffchen wurde dazu durch einen großen elektrischen Strom von bis zu 280 A bis zur Weißglut erhitzt. Die Abb. 3.10 zeigt den schematischen Aufbau der Aufdampf-glocke mit den wichtigsten technischen Details wie der elektrischen Energieversorgung, der Pumpleitung zur Turbomolekularpumpe und dem Nadelventil zur Regelung der Sauerstoff-Zufuhr. Die Schmelze wurde weiter erhitzt, sodass das Titandioxid verdampfte und auf dem über dem W-Schiffchen angebrachten *Ilmasil*-Substrat niederschlug. Der zusätzlich angebotene Sauerstoff wurde zum Teil mit in die dünne Schicht eingebaut und bestimmte so die Stöchiometrie des $\text{TiO}_{2-\delta}$. Ein Herstellungsparameter war dabei der Enddruck in der Anlage, der durch mehrstündiges Abpumpen vor dem Aufdampfen Werte um etwa 10^{-6} mbar erreichen musste, um eine Verunreinigung durch Fremdgase zu minimieren. Nachdem mit dem Sauerstoff-

Tabelle 3.3: Die Herstellungsparameter Enddruck, O₂-Partialdruck, Heizstrom, W-Schiffchenstärke und die Schichtdicke der TiO₂-Proben RUN1 bis RUN8.

TiO ₂	Enddruck $p_{\text{end}}/10^{-6}$ mbar	Sauerstoff $p_{\text{O}_2}/10^{-4}$ mbar	Heizstrom I_{max}	Wolfram b / mm
RUN1	10	1	240	0,50
RUN2	5	6	270	0,50
RUN3	6	10	260	0,50
RUN4	4	25	280	0,50
RUN5	40	3	280	0,50
RUN6	2	0,6	280	0,50
RUN7	3	0,1	270	0,50
RUN8	5	0,3	90	0,01

Partialdruck ein weiterer Parameter eingestellt wurde, konnte man durch etwa 10 minütiges Spülen, während die Turbopumpe weiter förderte, dafür sorgen, dass der Anteil von Nicht-Sauerstoff-Gas vernachlässigt werden darf. Danach wurde der Heizstrom langsam, d. h. über einige Minuten, auf den benötigten Wert hochgefahren, bis das Schiffchen hell glühte und Bruchstücke der TiO₂-Pellets schmolzen; der Heizstrom ist die dritte Größe, mit der das Wachstum bestimmt wurde.

Diese hängt naturgemäß von der verwendeten Materialstärke des Wolfram-Schiffchens ab. Wie in Tab. 3.3 zu sehen, wurden Schiffchen mit einer Materialstärke von 0,5 mm mit sehr großen Heizströmen benutzt. Ein einzelner Herstellungsdurchgang wurde mit einem Schiffchen der Stärke 0,01 mm durchgeführt, dabei genügte ein viel geringerer Maximalstrom von 90 A. Nach kurzer Zeit begann der Druck in der Aufdampflocke zu steigen und zeigte so an, dass das TiO₂ verdampfte. Die Temperatur auf der Rückseite des Quarzsubstrats konnte während des Schichtwachstums durch einen Pt-1000-Widerstandssensor gemessen werden. Durch die thermische Strahlung des glühenden Wolframs und das Bombardement der verdampften Teilchen wurde die Vorderseite des Substrats stärker erhitzt als die Rückseite, auf der der Platin-Sensor befestigt war. Dies führt zu einer Abweichung der wirklichen Wachstumstemperatur von dem gemessenen Wert, welche aber durch die Wärmeleitung durch das nur 0,5 mm dicke *Ilmasil*-Substrat recht gering ist.

Tabelle 3.4: Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der TiO_2 -Filme mit dem *DekTak*-Profilometer. Da jede Stufe nur an zwei Stellen gemessen wurde, ist hier nur der Mittelwert ohne eine Standardabweichung gezeigt.

TiO_2	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6	RUN7
Schichtdicke							
d / nm	205	111	98	177	124	106	65

Um die Schichtdicke der TiO_2 -Schicht während der Herstellung qualitativ abzuschätzen und somit die Dauer des Aufdampfvorgangs festzulegen, wurde die Resonanzfrequenzänderung eines Schwingquarzes gemessen. Dieser in der Anlage installierte Schwingquarz verringert seine Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Menge des aufgedampften Materials, das auch auf dem Quarz niederschlägt und so die schwingende Masse erhöht. Zur exakten Bestimmung der spezifischen Widerstände wurde die Schichtdicke der einzelnen Proben dann *ex situ* mit einem Profilometer gemessen.

3.2.3 Schichtdickenmessung der TiO_2 -Proben

Die Schichtdicken der dünnen Titandioxid-Schichten wurden mit einem Veeco *DekTak 3ST* Profilometer am Institut für Halbleitertechnik vermessen [165]. Die Vermessung konnte bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Proben wurden so unter das Messgerät gelegt, dass die beim Schichtwachstum mit Aluminium-Folie maskierte Stufe unter dem Sensorkopf positioniert war. Dieser Sensorkopf des Profilometers ist mit einer auf etwa $10 \mu\text{m}$ ausgedünnten Diamantnadel bestückt, die mit einer Prüfkraft von $0,01 - 1 \text{ mN}$ über die Oberfläche geführt wird. Einen typischen *Linescan* an einer Schichtstufe ist in Abb. 3.11 gezeigt. Die unregelmäßigen Strukturen direkt an der Kante wurden gemittelt um die Höhendifferenz zu ermitteln. Die Neigung der Oberfläche in Relation zur Grundlinie des Diagramms resultiert entweder aus dem schrägen Einbau in das Profilometer oder einem unregelmäßigen Schichtwachstum, das durch Abschattungseffekte der Maskierung verursacht wurde.

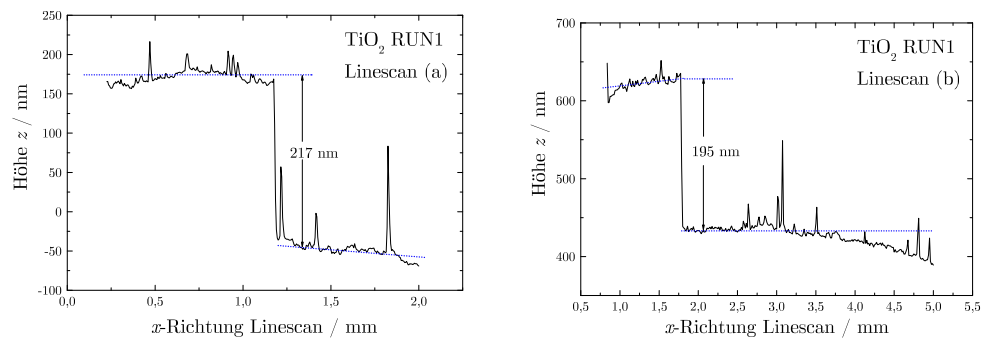


Abbildung 3.11: Zwei typische *Linescans* einer Schichtdickenmessung an einer TiO₂-Probe, gemessen mit einem Profilometer der Marke *Veeco DekTak 3ST* am Institut für Halbleitertechnik [165]. Die Scans wurden an zwei verschiedenen Stellen der Stufe durchgeführt.

Probennomenklatur

Die eindeutige Bezeichnung der TiO₂-Einzelprouben erfolgt analog zur Nomenklatur der Zinndioxid-Proben, die in Kap. 3.1.4 beschrieben worden ist. Die einzelnen Probenstücke wurden ebenfalls aus den beschichteten Substraten gebrochen. RUNX bezeichnet die Probensorten RUN1 bis RUN7 und lässt auf die Herstellungsparameter schließen, eine Markierung der Form RUNX.XX identifiziert ein Probenstück des jeweiligen RUNs.

4

Experimentelle Methoden

4.1 Messaufbau im *Oxford*-Badkryostaten

Die van der Pauw-Messungen zur Bestimmung des spezifischen Widerstands der dünnen Metalloxid-Schichten wurden im Temperaturbereich von 4–300 K durchgeführt. Der verwendete Badkryostat, dessen Querschnitt in Abb. 4.1 auf S. 52 skizziert ist, ist ein *Spectromag*-Kryostat der Firma *Oxford Instruments* [166]. Der Kryostat ist mit einem Flüssig-Stickstoff-Wärmeschild ausgerüstet, der den inneren Helium-Tank umschließt. Im unteren Bereich des Helium-Tanks ist ein supraleitender Magnet installiert. Der Probenspieß führt die elektrischen Verbindungen für die 4-Punkt-Messung und die Temperaturbestimmung bis zu dem am unteren Ende befestigten Probenträger. Die Temperatur des Probenraums wird durch den Zufluss von flüssigem Helium durch eine Kapillare und einen elektrischen Heizer vom Typ *Firerod* gesteuert. Die Energieversorgung des Heizelements und des He-Nadelventils sowie die elektronische PID-Regelung wurden automatisch von der *Oxford ITC503*-Temperatursteuerung gewährleistet.

Der Probenträger wurde aus massivem Kupfer gefertigt, um eine hohe thermische Stabilität während des Messvorgangs zu ermöglichen. Wie in der technischen Zeichnung in Abb. 4.2 zu erkennen ist, liegt das Thermoelement vom Typ *Cernox HT CX-1050-SD* in einem eingefrästen Sackloch in der Mitte der kupfernen Auflagefläche. Die Proben wurden mit der nichtleitenden Substratseite

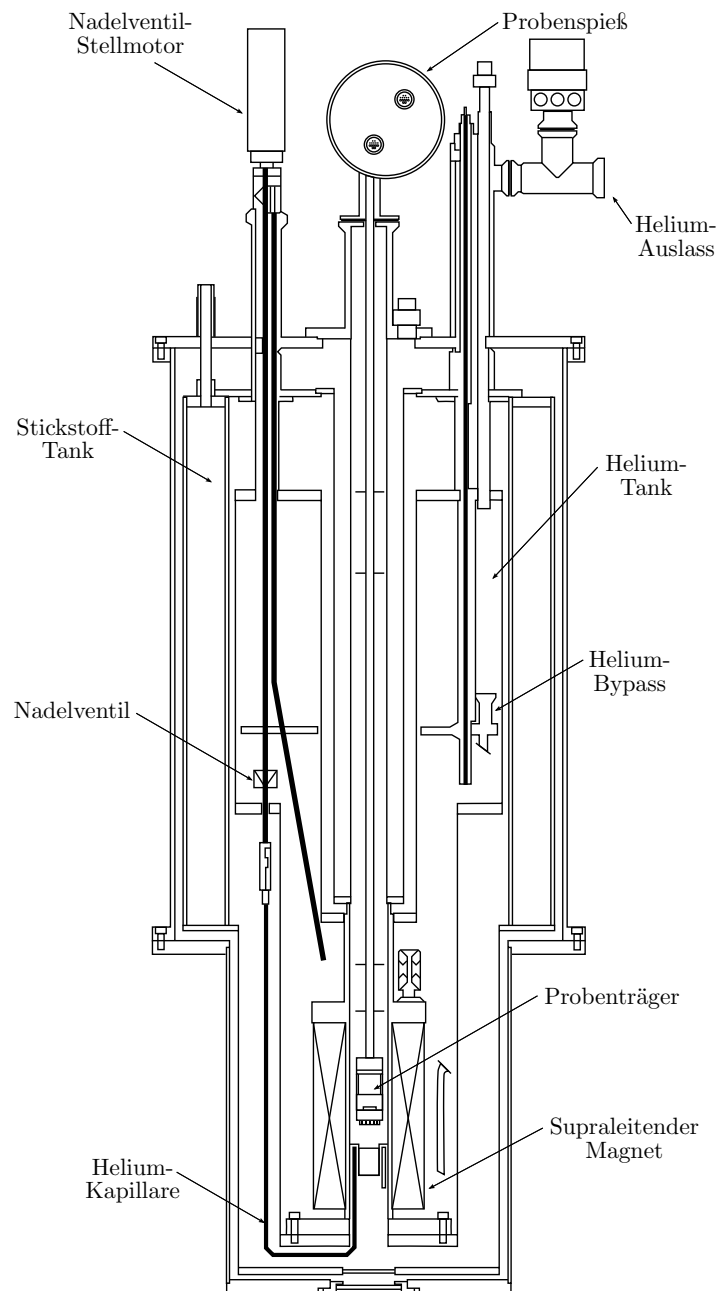


Abbildung 4.1: *Spectromag-Kryostat der Firma Oxford.* Der Probenträger am Ende des Probenspießes ist in Abb. 4.2 detailliert dargestellt. Nach [166]

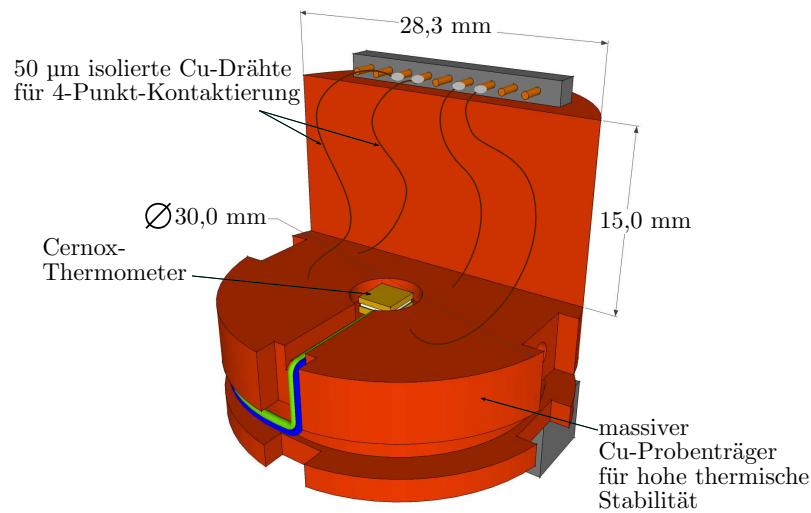


Abbildung 4.2: Zeichnung des Probenträgers: Das *Cernox*-Thermometer wurde in eine Bohrung unter der Probenplattform eingesetzt. Der Sensor wurde durch einen Silber-Lacktropfen thermisch an die isolierenden Quarzprobensubstrate gekoppelt, um eine exakte Temperaturbestimmung zu erreichen.

oberhalb des Thermometers aufgeklebt und durch einen Tropfen Silber-Lack mit ebendiesem thermisch gekoppelt.

Der Probenträger wurde mittels dreier *Thermoplast*-Stege (PTFE, *Teflon*) am Probenspieß befestigt und befindet sich somit im Probenraum unmittelbar über dem Helium-Verdampfer aus gesintertem Messing. In der Abb. 4.3 ist der Probenträger mit einer etwa $6 \times 7 \text{ mm}^2$ großen SnO_2 -Probe abgebildet. Unter dem transparenten Quarzsubstrat, auf dem die dünne Zinndioxid-Schicht aufgebracht ist, ist der Temperatursensor mit einem Silber-Lacktropfen angeheftet. Die vier Kontaktdrähte für die 4-Punkt-Messung sind mit kleinen Silber-Lacktropfen an den vier Ecken des dünnen Films angebracht.

Die verwendete Messbrücke des Typs *Oeltermann R 5000 AP* verfügt über einen Messbereich von bis zu $16 \text{ G}\Omega$ für die absoluten Widerstände R_i , die in den vier van der Pauw-Konfigurationen anliegen können [167].

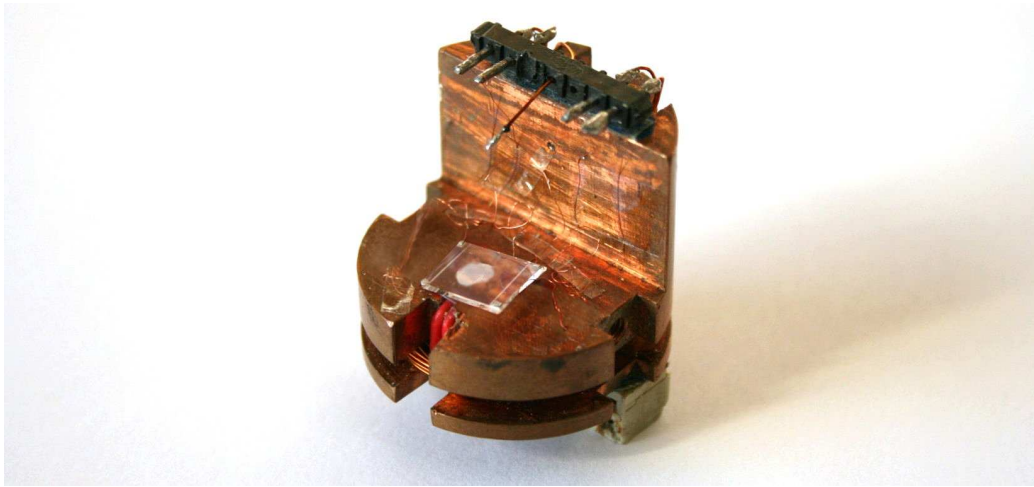


Abbildung 4.3: Photo des Probenträgers aus Abb. 4.2: Eine etwa $6 \times 7 \text{ mm}^2$ große Probe ist auf dem Probenträger zu sehen. Zu erkennen sind die Silber-Lacktropfen in den Ecken der Probe, an denen die vier Kontaktdrähte angebracht werden.

4.2 Messung des spezifischen Widerstands nach van der Pauw

Die Stromquelle der Messbrücke liefert einen Rechteckstrom in Form von $\pm I$ mit einem Wert wählbar zwischen $\pm 0,3 \text{ nA}$ und $\pm 10 \text{ mA}$. Mit den Einstellungen des Messtaktgenerators an der Messapparatur kann eine Wechselfrequenz zwischen $0,05 \text{ Hz}$ und $4,3 \text{ kHz}$ für die Änderung der Stromrichtung eingestellt werden. Die Frequenzen für die Messungen an den dünnen Metalloxid-Filmen lagen immer unterhalb von 1 Hz , sodass man bei der Messung annehmen kann die DC-Leitfähigkeit zu bestimmen, die nicht durch einen Wechselstromanteil verfälscht wurde.

Der konstante Strom wird über zwei benachbarte Kontakte A und B durch den dünnen Film geleitet und führt so zu einer Spannungsdifferenz an den zwei anderen Kontakten C und D der 4-Punkt-Probe, wie in Abb. 4.4(a) skizziert. Diese Spannung $\pm U$ wird der Messbrücke wieder zugeführt und dort über einen optionalen Vorverstärker in einen Gleichrichter geleitet. Die gleichgerichtete Spannung wird an dieser Stelle um ein mögliches Offset korrigiert, das aus dem Mittelwert der Amplituden der Rechteckspannung bestimmt wird.

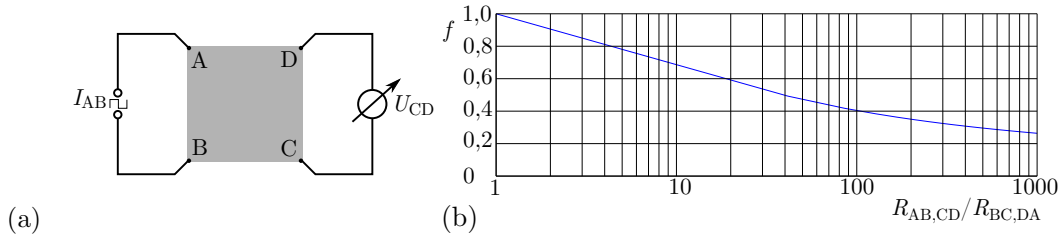


Abbildung 4.4: (a) Die Skizze der 4-Punkt-Geometrie für die Messung mit der van der Pauw-Methode. (b) Die Werte der van der Pauw-Funktion für Quotientenwerte bis 1000.

Der eingestellte Strom und die Gleichspannung sind die Messgrößen, die aufgenommen und an das Messprogramm übergeben wurden, um den Wert für den jeweiligen van der Pauw-Widerstand R_i zu berechnen. Mit einem elektronischen Multiplexer wurden im nächsten Schritt die vier Messleitungen an der Probe zyklisch permutiert, um die vier möglichen van der Pauw-Widerstände zu bestimmen. Die in der Vertauschung benachbarten Widerstandspaare wie z. B. $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ können dann zur Bestimmung des spezifischen Widerstands der Probe benutzt werden.

Um den spezifischen Widerstand nach der Methode von van der Pauw zu berechnen, muss die zu vermessende Schicht homogen dünn und einfach zusammenhängend sein, also frei von Löchern, was bei den Filmen gegeben ist. Darüber hinaus müssen die Kontakte am Rand der Probe liegen und genügend klein im Vergleich zur Probe sein; die Kontaktgröße lag bei den vermessenen Proben bei unter einem Prozent der Fläche. Aus dem Wertepaar Strom I_{AB} und Spannung U_{CD} wird ein van der Pauw-Widerstand

$$R_{AB,CD} = U_{CD}/I_{AB} \quad (4.1)$$

berechnet, der vom konventionellen Ohm'schen Widerstand unterschieden werden muss. Zusammen mit dem Wert $R_{BC,DA}$ kann dann nach den Arbeiten von van der Pauw der spezifische Widerstand ρ der Schichten berechnet werden [168, 169]. Es gilt

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) \cdot f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (4.2)$$

mit der Funktion f , die von dem Quotienten $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ abhängt. Die Funktion ist implizit definiert durch

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \cdot \arccos \left(\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right) \right). \quad (4.3)$$

Wenn die Abweichung zwischen $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ nicht zu groß sind, kann die Funktion angenähert werden. Wenn für $R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$ gilt, dass $R_{AB,CD}/R_{BC,DA} \leq 1000$, dann folgt

$$\begin{aligned} f \approx 1 - \frac{1}{2} \ln 2 \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 & \dots \\ \dots - \frac{1}{2} \left(\frac{\ln^2 2}{2} - \frac{\ln^3 2}{6} \right) \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 & \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die Werte für die Quotienten der Messwerte wurden mit einem *Mathematica*-Algorithmus aus der impliziten Funktion bestimmt und sind in der Abb. 4.4(b) skizziert.

Die vier Werte für den spezifischen Widerstand aus den vier R_i/R_j -Paaren werden arithmetisch gemittelt und ergeben zusammen mit der über die Messdauer gemittelten Temperatur einen Messpunkt in den ρ - T -Diagrammen.

4.3 Ionenimplantation mit dem *Varian Extrion 200*

Um das Kristallgitter der polykristallinen TiO_2 -Schichten mit einer gewünschten Konzentration von Fe-Ionen zu dotieren, wurde die Implantation mit einem Ionenimplanter des Typs *Varian Extrion 200-DF4* durchgeführt. Die Maschine wurde ursprünglich industriell verwendet, um Halbleiter für Elektronik zu dotieren. Durch die Robustheit und gute Wartbarkeit der Anlage konnten bereits mehrere Arbeiten am heimischen Institut angefertigt werden, in denen verschiedene Dotierungen implantiert wurden [66, 70, 71, 73]. Der Aufbau der Maschine ist in Abb. 4.6 und Abb. 4.5 in Auf- und Seitenansicht dargestellt.

Zur Implantation wurde als Ausgangsmaterial FeCl_2 mit einer elektrischen

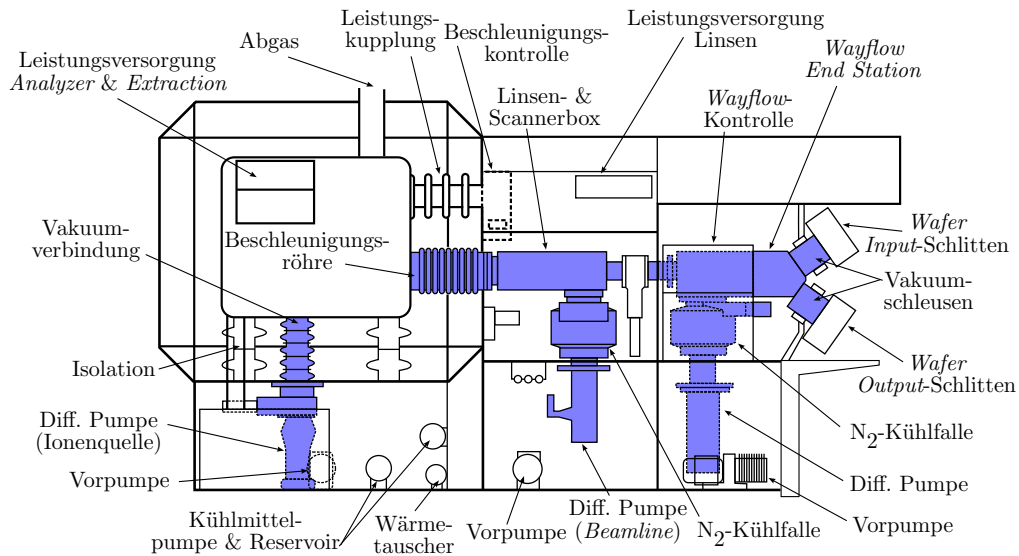


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des *Varian Extrion 200-DF4* in der Seitenansicht. Der Vakuumbereich ist blau unterlegt [170].

Heizung auf über 700°C erhitzt, wodurch Fe- und Cl-Atome aus der festen in die Gasphase sublimieren. Elektronen, die mittels des glühelektrischen Effekts aus einem Wolfram-Filament extrahiert werden, werden durch das Feld des *Source*-Magneten auf einer kleinen Kreisbahn gehalten. Die Elektronen ionisieren die freigewordenen Atome, die dann als positive Ionen durch eine Vorspannung von 32 kV zum *Analyzer* beschleunigt werden. Dort findet die massenspektrometrische Trennung der gewünschten Fe^+ von anderen Fremdionen aus dem Restgas statt.

Der Implanter wird durch drei Öldiffusionspumpen, deren Vorpumpen und Flüssig-Stickstoff-Kühlfallen, wie sie in Abb. 4.5 skizziert sind, auf einen Anfangsdruck von etwa 10^{-6} mbar evakuiert. Wenn die Ionenquelle aufgeheizt ist und die Implantation durchgeführt wird, steigt der Druck in der Anlage auf etwa $10^{-5} - 10^{-4}$ mbar. Der Ionenstrom, der den *Analyzer* passiert, betrug während der Implantationen etwa $60\text{ }\mu\text{A}$. Er wird durch eine Apperturblende und den *Beam Slit* in die Beschleunigungsröhre gelenkt. Dort werden die Ionen mit einer regelbaren Spannung zwischen 30 kV und 200 kV auf die benötigte Gesamtenergie gebracht. In der *Scanner Box* wird der Ionenstrahl durch eine Quadrupollinse fokussiert und mit einem *X-Y-Scanner* auf die endgültige Ein-

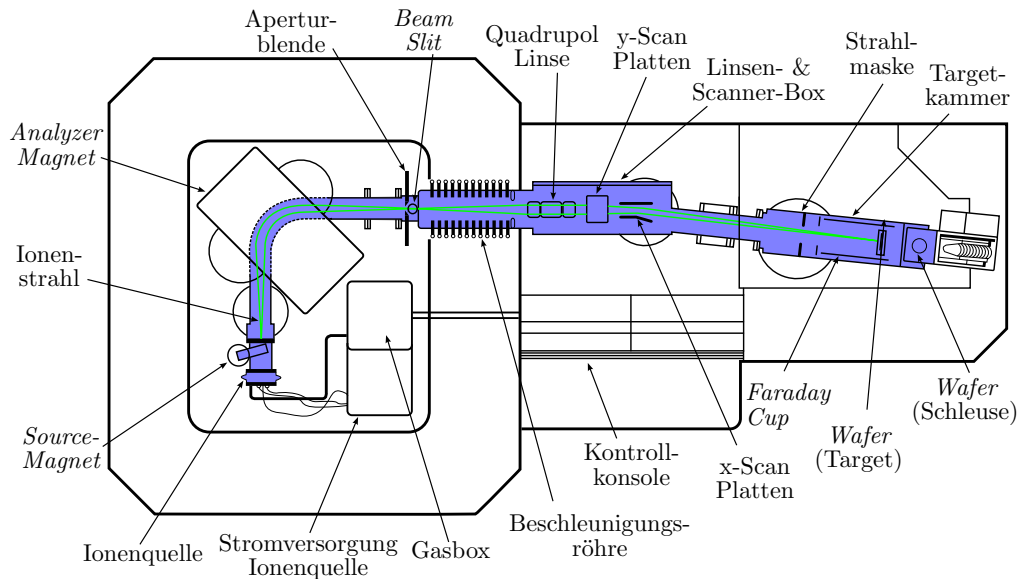


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des *Varian Extrion 200-DF4* in der Aufsicht. Der Ionenstrahl ist in grün eingezeichnet, der Vakuumbereich von der Ionenquelle bis zur Targetkammer ist blau unterlegt [170].

schussachse in Richtung des Targets gelenkt. Durch diese letzte Ablenkung von der Beschleunigungsrichtung werden zufällig rekombinierte Ionen nicht auf das Ziel treffen und können so die Messung der Ionenflächendosis nicht verfälschen. So hat man bei dieser Art der Dotierung die Möglichkeit, die Dotierungskonzentration sehr genau, problemlos bis in den Promillebereich, einzustellen. Der fokussierte Teilchenstrahl wird außerdem durch eine Sinus-modulierte Spannung, die am *X-Y-Scanner* anliegt, auf eine definierte Fläche von $52,5\text{ cm}^2$ aufgefächert.

4.4 SQUID-Magnetisierungsmessungen

Zur Bestimmung des magnetischen Moments pro dotiertem Metallion wurde die Magnetisierung der dünnen Schichten mit einem SQUID-Magnetometer (*Single Quantum Interference Device*) des Herstellers *Quantum Design* gemessen. Das Magnetometer bestimmt die Magnetisierung einer Probe, indem es den Strom misst, der durch das Einbringen des magnetisierten Materials in einem supraleitenden Ring induziert wird. Dieser Strom wirkt einer Ände-

rung des quantisierten magnetischen Flusses im Ring entgegen. Die eigentliche Messgröße sind Spannungspulse, die an Josephson-Tunnelkontakten im Ring entstehen, wenn ein kritischer Strom überschritten wird und Flussquanten in den Ring eindringen können.

Die gesamte Magnetisierung der Proben wurde bei 300 K und bei 10 K für B -Felder von -50 kOe bis +50 kOe bestimmt, anschließend wurde die Sättigungsmagnetisierung anhand der bekannten Ionenkonzentration auf die ordnenden Momente der einzelnen Metallionen umgerechnet. Da die wenige hundert Nanometer dicken Schichten auf den 0,5 mm, starken Quarzsubstraten vermessen wurden, überdeckten die viel größeren diamagnetischen Signale des Trägermaterials die der Metalloxid-Schichten. Da eine Referenzmessung des Substratmaterials benutzt wurde, um das Probensignal dann als Differenz zweier großer Zahlen zu bestimmen, führt dies zu einem starken Rauschen der Messpunkte.

5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Kristallstruktur und Schichtmorphologie

5.1.1 XRD-Diffraktometrie zur Bestimmung der Kristallizität

Eine etwa 500 nm dünne SnO_2 -Schicht wurde mit einem Röntgen-Diffraktometer in der Bragg-Brentano-Anordnung untersucht. Das Gerät arbeitet mit dem Röntgen-Licht der K_{α_1} - und K_{α_2} -Übergänge des Kupfers. Die angenommene Polykristallinität der dünnen Zinndioxid-Schichten konnte durch XRD-Aufnahmen bestätigt werden. Die Untersuchung zeigt wie zu erwarten einen großen amorphen Untergrund, der durch das Quarzglassubstrat entsteht. Von der vollständigen Amorphizität des Substrats kann man ausgehen, da die charakteristischen XRD-Peaks für kristallines SiO_2 fehlen. Einzig der intensive Peak bei $26,7^\circ$ lässt sich nicht eindeutig von einem SnO_2 -Peak unterscheiden, da er innerhalb der Fehlergrenzen mit einem des Zinndioxids bei etwa $26,6^\circ$ zusammenfällt. Der Verlauf des amorphen Untergrunds kann allerdings durchaus noch einen amorphen Anteil der Metalloxid-Schicht enthalten. In Abb. 5.1 sind einige Peaks des bei der Rutil-Struktur von SnO_2 vorkommenden Spektrums zu erkennen.

Während drei einfach erkennbare Peaks bei $26,6^\circ$ (110), $37,9^\circ$ (200) und $51,7^\circ$ (211) zu finden sind, fehlen andere oder sind nur als sehr schwache Strukturen

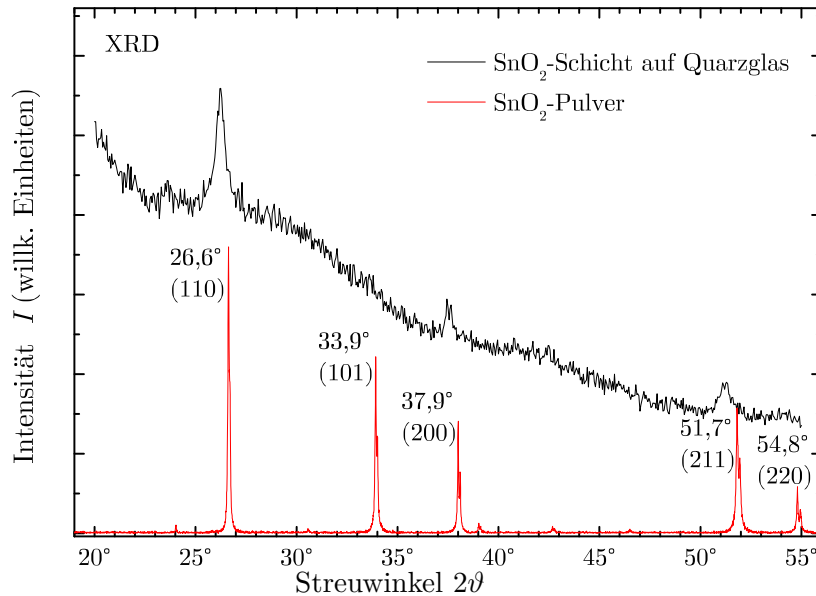


Abbildung 5.1: 2θ -XRD-Spektrum eines 500 nm SnO₂-Films auf einem amorphen Quarzsubstrat mit dem Vergleichsspektrum einer Pulverprobe [171]. Die Peaks der (110)-, (200)- und (211)-Reflexe sind gut zu erkennen und zuzuordnen.

im Spektrum zu erkennen [151,171]. Das Vergleichsspektrum einer Pulverprobe zeigt die zu erwartenden Reflexe der SnO₂-Rutil-Struktur. Die Verschiebung der Peakpositionen in dem Röntgen-Spektrum der gesputterten Zinndioxid-Filme gegenüber den Referenzwerten des Pulvers lässt sich durch eine Verzerrung des Kristallgitters erklären. Die Abweichungen betragen in etwa 1° für die identifizierbaren Reflexe; ein weiterer möglicher Fehler in der Kalibrierung des Diffraktometers könnte sich zusätzlich in die selbe Richtung auswirken; die gesamte Differenz kann das aber nicht erklären. Die Verzerrung der Gitterparameter im Rutil-Gitter des SnO₂ entlang der beiden Kristallachsen a und c kann mit einem Prozent abgeschätzt werden.

Dieses Beugungsbild in Abb. 5.1 lässt darauf schließen, dass die Filme polykristallin sind, sich aber eine Texturierung mit den Gitterebenen (110), (200) und (211) parallel zur Substratoberfläche beim Wachstum ausgebildet hat. In den Untersuchungen zur Orientierung von gesputterten SnO₂-Schichten von Suzuki *et al.* [152] zeigten sich erst bei Sauerstoff-Anteilen im Sputtergas von

Tabelle 5.1: Gitterparameter von SnO₂ aus Röntgen-Experimenten und Theorie

SnO ₂	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	u
vorl. Arbeit	4,795 ($\pm 0,006$)	3,208 ($\pm 0,014$)	0,669 ($\pm 0,005$)	–
XRD [142]	4,738	3,187	0,673	–
XRD [138]	4,737	3,186	0,673	0,3064
LDA [139]	4,761	3,184	0,669	0,3061
XRD [172]	4,760	3,178	0,668	–

mehr als 10 % die (110)-Beugungsreflexe, die in der vorliegenden Arbeit die höchste Röntgen-Intensität aufweisen. Andere Autoren finden ebenfalls intensive (110)-Reflexe [30, 31, 153]. Die in wiederum anderen Arbeiten häufig beobachteten Schichten mit (101)-Gitterebenen parallel zum Substrat wurden hier allerdings nicht gefunden [22, 27, 153, 172–174].

Es gibt in dem Spektrum keinerlei Hinweise auf metallische Zinnphasen oder andere kristalline Einschlüsse; die wenigen Peaks sind alle auf die Kristallstruktur von SnO₂ und Quarz, also SiO₂, zurückzuführen. In der Arbeit von Gubins *et al.* gibt es allerdings einen Zusammenhang zwischen Sputterenergie und Fremdphasenbildung [151]. Demnach bildete sich bei Schichten, die bei Sputterenergien oberhalb von 40 W und Sauerstoff-Partialdrücken zwischen $7,1 \cdot 10^{-4}$ mbar und $2,8 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgetragen werden, hauptsächlich SnO und metallisches Sn, sodass keinerlei Röntgen-Peaks der Rutil-Struktur zu messen sind. Trotz der vergleichbaren Herstellungsmethode führt diese zu völlig anderen Schichteigenschaften. Mit höheren Sputterenergien, die mit 150 W einen Wert erreichen, der dem in der vorliegenden Arbeit benutzten entspricht, konnten Park *et al.* jedoch ebenfalls Zinndioxid ohne Hinweise auf Fremdphasen herstellen [155].

Die Auswertung der Peaks in Abb. 5.1 geschah nach der Scherrer-Formel zur Teilchengrößenbestimmung. Die Gleichung nach Scherrer

$$\Delta_{2\vartheta} = 0,89 \cdot \frac{\lambda}{d \cos \vartheta} \quad (5.1)$$

ergibt den Kristallitdurchmesser d direkt aus den Peakbreiten $\Delta_{2\vartheta}$, dem Beugungswinkel ϑ und der Wellenlänge $\lambda = 1,537 \text{\AA}$ des intensiveren und hö-

herenergetischen K_{α_1} -Übergangs, der einer Energie von 8,048 keV entspricht [175, 176]. Es ergibt sich eine genäherte Kristallitgröße zwischen 17 und 23 nm. Die mit der Scherrer-Methode bestimmten Werte ergeben eine gute Näherung, die von der realen Kristallitgrößen maximal 30 % abweicht [177]. In der Arbeit von Park *et al.* wurde die Kristallitgröße auch mit der Scherrer-Methode zu etwa 40 nm bestimmt [155]. In der oben genannten Arbeit von Gubbins *et al.* ergab die Analyse, dass hohe Abscheidungsraten zu relativ kleinen Korngrößen im Bereich zwischen 6–29 nm führen [151].

Darüber hinaus wurden auch die Gitterkonstanten aus den Reflexpositionen und den entsprechenden hkl -Indizes zu $a = 4,795 \pm 0,006 \text{ \AA}$ und $c = 3,208 \pm 0,014 \text{ \AA}$ bestimmt, was mit Abweichungen von unter einem Prozent von anderen Röntgen-Untersuchungen und Berechnungen bestätigt wird [138, 139, 142]. Die weiteren Gitterparameter sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

5.1.2 Mikroskopische Untersuchungen und Topologie der Zinndioxid-Schichten

Die Topologie der dünnen Filme hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Metalloxid-Schichten. Die Bandstruktur ist eine typische Beschreibung für die elektronischen Zustände in einem Festkörper, der zunächst eine genügend große dreidimensionale Ausdehnung hat. Erst wenn man die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter durch ein periodisches Potential der Atomrümpfe zu beschreiben versucht, ergeben sich übersichtliche Bewegungs- und Energiegleichungen für die Ladungsträger. Auch wenn die dünne Schicht mit einer Dicke von mehreren hundert Nanometern noch keine Struktur in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge von Ladungsträgern ist, so kann sich dennoch ein großer Einfluss durch die nahe Oberfläche ergeben. Bandverzerrungen entstehen durch die Abweichung von der idealen und unendlichen Periodizität des Kristallgitters oder an der Oberfläche finden Rekonstruktionen der Kristallstruktur, durch freie Bindungen statt. Verschiedene Dampfdrücke der Elemente einer Verbindung können zu unterschiedlich starkem Ausgasen der einzelnen Elementbestandteile führen, was die Stöchiometrie und somit die Bandstruktur verändert; z. B. kann

es in der Nähe der Fermi-Energie zu einer Verschiebung von elektronischen Zuständen kommen, oder elektronische Zustandsdichten ändern sich, was sich auf die Ladungsträgerzahl auswirkt. Solche realen Kristallgitter, die sehr stark von der idealen Struktur abweichen, führen zu vielen verschiedenen elektronischen Zuständen, wie sie Störstellenbänder oder lokalisierte Ladungsträger auch sind. Darüber hinaus kann eine hohe Reaktivität mancher Elemente zu einer veränderten Chemie an der Oberfläche führen, die sich wiederum auf den elektrischen Transport auswirkt; leichte Elemente können durch eine energetisch begünstigte Diffusion auch tiefere Materialbereiche erreichen und die Schichten beispielsweise oxidieren oder hydrieren.

Abgesehen von der Beeinflussung der Ladungsträgerdichte durch die erwähnten Inhomogenitäten des Materials haben die verschiedenen Streumechanismen der Ladungsträger mit dem betrachteten Material große Auswirkungen auf den elektrischen Transport. Neben der Streuung an Phononen und verschiedenen Arten von Störstellen im Kristallgitter gibt es die Streuung an den Korngrenzen der Kristallite, die sich in der Topologie der Metalloxid-Schichten ausbilden können [31, 35, 151, 152]. Dieses sogenannte *Grain Boundary Scattering* (GBS) und dessen Auswirkungen auf die Transportprozesse muss beachtet werden. Die verschiedene Gewichtung der einzelnen Streuprozesse wird in Kap. 2.4 ausgeführt. Das GBS erfolgt bei den polykristallinen SnO_2 -Schichten in den Übergängen zwischen den benachbarten Kristalliten mit verschiedenen Orientierungen. Einerseits können im Fall des SnO_2 durch eine zusätzliche Oxidation an der Korngrenzfläche Bereiche ohne die Fehlstöchiometrie entstehen, wodurch in diesen Verarmungszonen die elektrische Leitung vermindert wird. Andererseits können Gitterfehlordnungen einen viel größeren Einfluss an den Kristallitoberflächen haben, da diese die Ladungsträger einfangen und so den Grenzflächenwiderstand stark erhöhen können. Die durch die Gitterdefektzustände eingefangenen Elektronen würden eine negative Raumladungszone erzeugen, die als Potentialbarriere den Ladungsfluss zwischen den Kristalliten hemmt; dieser Vorgang wird im Rahmen des *Charge Trapping Model* für viele transparent-leitende Oxidfilme beschrieben [110, 178, 179]. Da diese Form der Streuung dominant wird für Schichttopologien, bei denen die Ausdehnung der Verarmungszonen vergleichbar mit der Kristallitgröße ist, wurden die in dieser

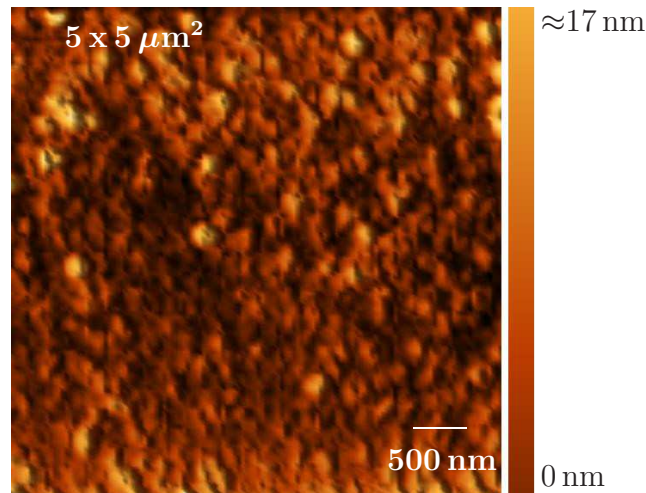


Abbildung 5.2: Die AFM-Aufnahme einer gesputterten Zinndioxid-Schicht zeigt einen Ausschnitt der Größe $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, auf dem Zinndioxid-Strukturen in der Größenordnung von bis zu 100 nm zu erkennen sind. Die Farbwerte schlüsseln die Höhenverteilung zwischen 0 (dunkel) und maximal 17 nm (hell) auf. [66]

Arbeit betrachteten Schichten auf ihre Kristallinität hin untersucht.

Zur Untersuchung der Schichten wurden die beiden Methoden der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und die Raster-Kraft-Mikroskopie (*Atomic Force Microscope*, AFM) verwendet. Im Rahmen einer Diplomarbeit [66] sind SnO_2 -Schichten auf ihre Oberflächenstruktur und die Auswirkungen eines Ionenbombardements untersucht worden, die mit den gleichen Herstellungsparametern wie in Kap. 3.1.2 beschrieben hergestellt wurden. Die AFM-Aufnahmen in Abb. 5.2 zeigen einen Probenausschnitt von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, der mit einer Auflösung von 570×570 Bildpunkten gescannt wurde; somit ergibt sich die Größe pro aufgelöstem Bildpunkt von etwa $9 \times 9 \text{ nm}^2$. Die im Bild zu erkennenden Oberflächenstrukturen der SnO_2 -Schicht sind durchweg grobe Strukturen, die eine Ausdehnung von etwa einem Fünftel des eingezeichneten 500 nm Maßstabs haben. Die somit ungefähr 100 nm großen Strukturen haben eine vertikale Ausdehnung von höchstens 17 nm. Die Auswertung der der Oberflächenabbildung ergibt eine mittlere Rauigkeit von 4,1 nm. Die dreidimensionale Darstellung der AFM-Daten in Abb. 5.3 zeigt, dass die Strukturen zwar eine stark unterschiedliche Größe und Form haben, aber gleichmäßig verteilt sind; die stark unterschiedliche Skalierung der vertikalen Achse im Vergleich

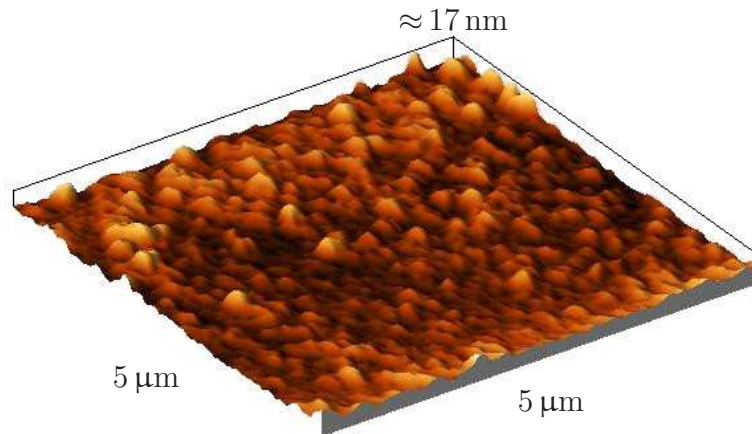


Abbildung 5.3: Die 3D-Darstellung des Höhenprofils zeigt eine recht gleichmäßige Verteilung der verschiedenen großen Kristallite an der Oberfläche; es ist zu beachten, dass die Skalierung der Höheninformation in der z -Richtung nur 17 nm umfasst. [66]

zu den lateralen Richtungen ist bei der Bewertung der Oberflächenrauigkeit zu beachten.

Diese Ergebnisse sind den AFM-Aufnahmen von Fitzgerald *et al.* ähnlich, die allerdings an mit PLD gewachsenen $\text{SnO}_2\text{:Fe}$ -Schichten gemacht wurden [23]. Die Bilder von Fitzgerald *et al.* zeigen ebenfalls eine starke Granulierung des Probenmaterials mit Korngrößen, die sogar im Bereich von 100–200 nm liegen. Für den direkten Vergleich sind in Abb. 5.4 die AFM-Bilder von Fitzgerald *et al.* denen aus Abb. 5.2 gegenübergestellt. Ähnliche Ergebnisse von Schichten, die auch durch Sputtering hergestellt wurden, sind in den Arbeiten von Rembeza *et al.* oder Gubbins *et al.* zu finden, in denen ebenfalls große Zinndioxid-Körner die Oberflächenstruktur der dünnen Schichten bestimmen [31, 151]. Die Korngröße bei den Schichten von Gubbins *et al.* zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur: zwischen 330 °C und 480 °C verschiebt sich der Schwerpunkt der Korngrößenverteilung von etwa 16 nm bis über 40 nm. Diese Schichten wurden bei einem Sauerstoff-Anteil von 20 % und einer Sputterenergie von 80 W hergestellt. Diese Herstellungsparameter sind den in der vorliegenden Arbeit verwendeten ähnlich, wodurch ein direkter Vergleich möglich ist. Die Substrattemperatur wurde während des Wachstums nicht direkt bestimmt, sondern erst im Nachgang auf etwa 200–300 °C abgeschätzt. Die

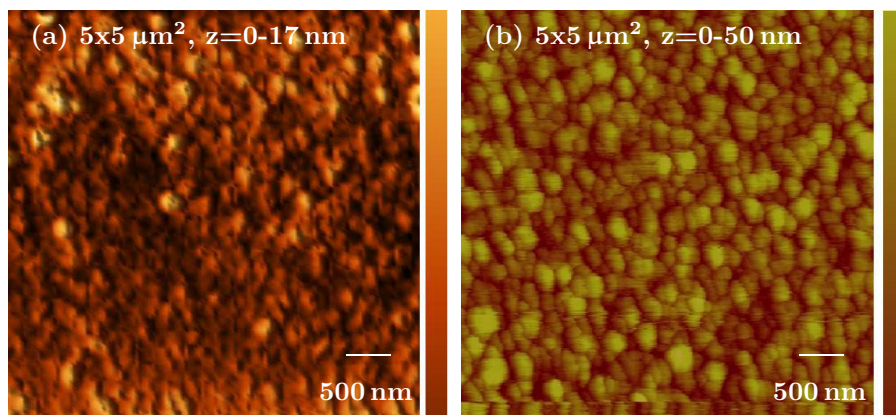


Abbildung 5.4: AFM: Der Vergleich der durch Sputtern hergestellten SnO_2 -Schichten (a) mit $\text{SnO}_2\text{:Fe}$ aus der Arbeit von Fitzgerald *et al.* (b), die allerdings durch PLD gewachsen wurden, zeigen ähnlich große Kristallitstrukturen mit Durchmessern von bis zu 200 nm [23, 66].

Strukturgrößen um 16 nm für 330 °C bei Gubbins *et al.* liegen aber deutlich unter den Werten, die man in den Abb. 5.2 und 5.3 findet.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Oberflächenstrukturen eine Größe von bis zu 100 nm haben. Diese großen Oberflächenstrukturen stehen im Widerspruch zu den Kristallitgrößen von 17–23 nm, die in Kap. 5.1.1 aus den XRD-Daten bestimmt wurden. Dieser Punkt muss in den Kontext der Untersuchungen von Zampiceni *et al.* gestellt werden [180]. In der Arbeit wurden mit Edelmetallen besputterte SnO_2 -Schichten mit STM im topographischen Modus begutachtet, und es ergibt sich auf den großen Zinndioxid-Körnern mit der mittleren Rauigkeit von 44 nm noch eine Substruktur in Form einer granularen Texturierung mit einer *Intragrain Roughness* von 12 nm. Durch eine nachträgliche *Annealing*-Behandlung vergrößerten sich die Kristallite außerdem, und die Oberflächenrauigkeit stieg auf Werte zwischen 75 und 80 nm, wobei gleichzeitig eine enorme Volumenvergrößerung der dünnen Filme beobachtet wurde. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die groben Oberflächenstrukturen, die auf der Abb. 5.2 zu sehen sind, Zusammenballungen kleinerer Kristallite sein müssen.

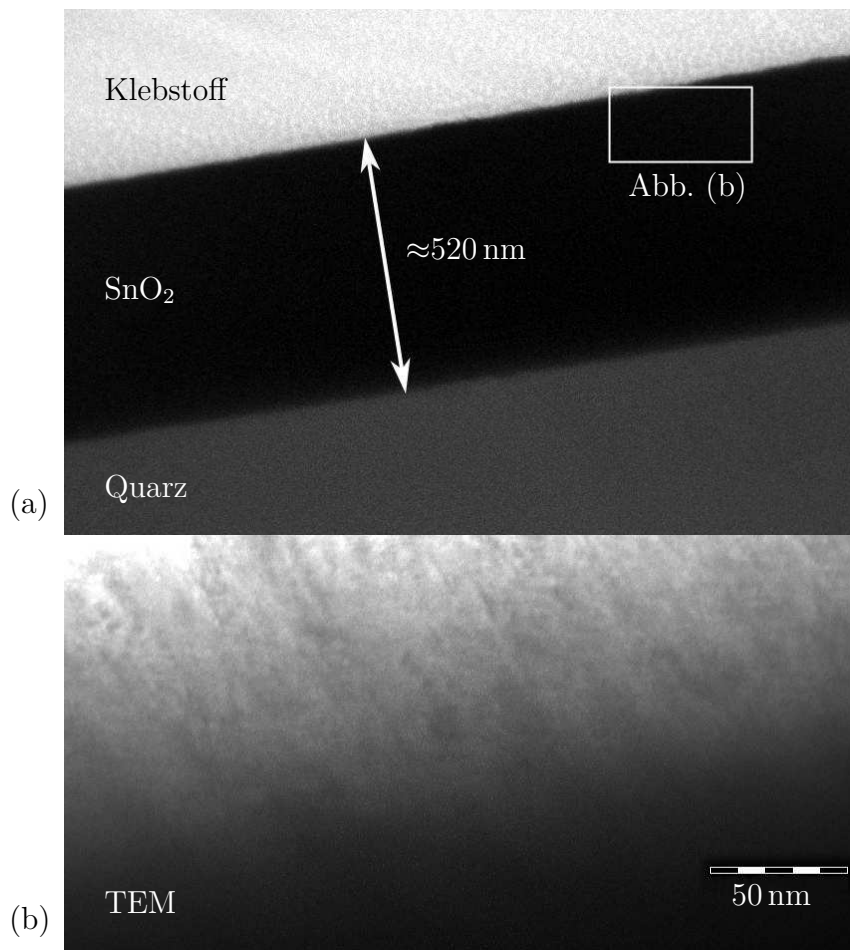


Abbildung 5.5: (a) Der Querschnitt einer Zinndioxid-Probe aus einer TEM-Aufnahme zeigt das Quarz-Substrat, die SnO₂-Schicht und den Präparationsklebstoff. Der vergrößerte Ausschnitt in (b) zeigt auffällige Linienstrukturen von oben links nach unten rechts, also senkrecht zur Schichtoberfläche, in die Schicht hineinreichen. [97]

Das Auftreten einer veränderten Granulierung kann für den elektrischen Transport ausschlaggebend sein, wenn Perkolationspfade oder deren Widerstände verändert werden. Wenn man nicht mehr von einem isotropen Ladungsfluss in einem homogenen polykristallinen Material ausgehen kann, werden bei jeder strukturellen Veränderung solcher granularer Schichten die stromführenden Pfade zumindest so verändert, dass der elektrische Fluss andere Wege durch die Probe durchläuft. Wenn die Korngrößen ansteigen, verschmelzen mehrere kleine Kristallite zu wenigen großen, wodurch sich die Zahl der Po-

tentialbarrieren an den Verarmungszonen, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen, verringert.

Da bei der Bewertung der Proben der hier vorliegenden Arbeit die genannten Aspekte in Betracht gezogen werden müssen, ergibt sich dadurch eine Vielzahl von Parametern, die den elektrischen Transport in SnO_2 stark beeinflussen.

Die Untersuchungen einer etwa 520 nm dünnen $\text{SnO}_2\text{:Co}$ -Schicht mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie zeigt einige Auffälligkeiten, die an dieser Stelle kurz beschrieben werden. Die Proben wurden zunächst auf eine Dicke von etwa 60 μm gesägt, danach wurden die Schichtquerschnitte durch Feinschleifen und Ätzen weiter ausgedünnt. In einem letzten Schritt ist das Material durch Argon-Ionenstrahlätzen soweit abgetragen worden, bis der Elektronenstrahl des Mikroskops die Strukturen durchstrahlen kann. Die Abb. 5.5 zeigt eine TEM-Aufnahme des Querschnitts einer gesputterten und nachträglich Co-ionenimplantierten Zinndioxid-Schicht. Der Querschnitt zeigt leicht kontrastierte Streifen, die diagonal von oben links nach unten rechts laufen; die Probenoberfläche ist in der Abbildung um etwa 30° gegen die Horizontale geneigt. Diese Texturierungen wurden zunächst als Spuren oder Einschusskanäle der eingeschossenen Kobalt-Ionen interpretiert, die 150 – 200 nm unter die Oberfläche gelangt sind. Allerdings gibt es in der oben genannten Veröffentlichung von Gubbins *et al.* Bilder von Schichtquerschnitten, die ähnliche Säulenstrukturen zeigen. Diese werden als kristalline Einschlüsse beschrieben, die in einer amorphen SnO_2 -Matrix eingebettet sind [151]. Diese amorphen Bereiche, die dort in gesputterten Schichten gefunden wurden, unterstützen den Verdacht einer möglichen, teilweisen Amorphisierung, wie sie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wird. In Anbetracht dieser Ergebnisse kann man für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben schlussfolgern, dass große Bereiche des Materials polykristallin sind, aber einige Hinweise auf einen amorphen Anteil in der Schichtmorphologie deuten.

5.2 Metall-Halbleiter-Kontakt: Elektrische Kontaktierung dünner Halbleiterschichten

Die dünnen Metalloxid-Schichten der einzelnen RUNs wurden auf Quarzsubstraten der Größe $75 \times 25 \times 0,5 \text{ mm}^3$ gesputtert. Diese Substrate wurden mit einer Saphirspitze geritzt und gebrochen, um Messproben zu erhalten, die etwa eine Kantenlänge von $6 \times 6 \text{ mm}^2$ haben.

Die elektrische Kontaktierung der Halbleiterschicht musste mit einem Kontaktmaterial geschehen, dass die Bildung einer Schottky-Barriere an dem Metall-Halbleiter-Übergang verhindert. Das am meisten verwendete Kontaktmaterial für SnO_2 , bei dem dieser Effekt nicht auftritt, ist Indium. In industriellen Anwendungen wird oft das Mischoxid $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ benutzt, um Zinndioxid-Solarzellen oder -Dünnschichtsensoren zu kontaktieren, da dann wiederum reines Indium genutzt werden kann, um einen ohmschen Übergang herzustellen. Metallisches Indium eignet sich als aufgedampfte Elektrode für elektrische Messungen bei tiefen Temperaturen und ermöglicht einen rein ohmschen Widerstand an den Kontaktstellen. Mitunter werden auch geeignete Edelmetalle oder Schichtkombinationen aus eben diesen verwendet; wie Au/In in einer Arbeit von Fitzgerald [23, 181]. Indium selbst erzeugt einen ohmschen Kontakt auf einer SnO_2 -Oberfläche [181].

Der physikalische Hintergrund elektrisch leitender Metall-Halbleiter-Übergänge und der Ausbildung von sperrenden Schottky-Kontakten ist in der Literatur detailliert zu finden [140, 182]. In Abb. 5.6 sind die Energieniveaus wie die Austrittsarbeit Φ des Indiums mit 4,12 eV skizziert. Sie liegt damit über der unteren Leitungsbandkante E_{LB} von SnO_2 , die bei -4,49 eV relativ zum Vakuumniveau E_0 lokalisiert ist [144, 183, 184]. Die Bandlücke von 3,6 eV des SnO_2 trennt davon die Oberkante des Valenzbandes E_{VB} . Das gedachte Fermi-Niveau E_{F}^{HL} des Halbleiters liegt für $T=0$ in der Mitte der Bandlücke, wenn also keinerlei freie Ladungsträger aus ionisierten Störstellen- oder Valenzbandzuständen im Leitungsband existieren. Bei endlichen Temperaturen verschiebt sich das chemische Potential jedoch minimal. Wenn andererseits elektronische

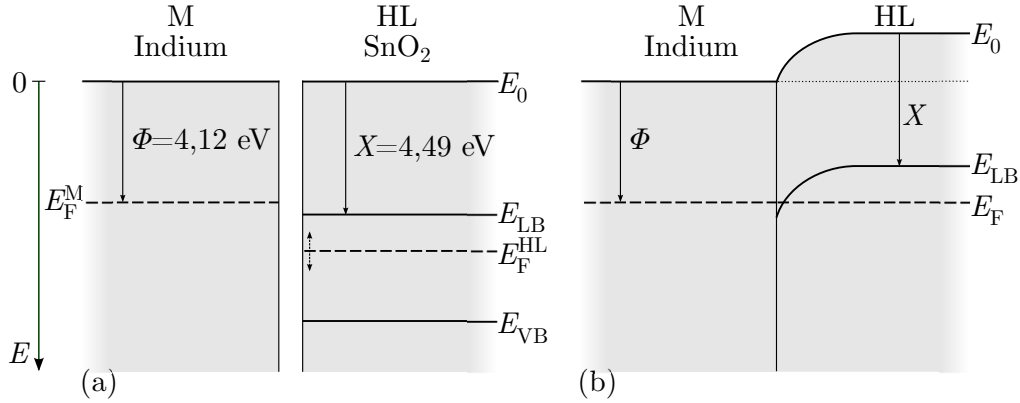


Abbildung 5.6: Die Energielevel des Metall-Halbleiterübergangs vor (a) und nach (b) dem Ausgleich des thermodynamischen Gleichgewichts, das sich nach der Herstellung des Materialkontakts einstellt. Die Werte für die Elektronenaffinität X des SnO_2 und die Austrittsarbeit Φ des Indiums sind angegeben.

Zustände wie Donator-, Akzeptor- oder tiefe Störstellen in der verbotenen Zone vorkommen, muss E_F^{HL} zwischen diesen Zuständen und dem populierbaren Band gesetzt werden. In allen Fällen liegt es jedoch unter der Fermi-Energie E_F^{M} des Metalls.

In Abb. 5.6 sind die Zustände nach der Herstellung des Kontakts skizziert. Wenn beide Materialien in Kontakt treten, kommt es zum Ausgleich der Niveaus in der elektronischen Bandstruktur bis zum thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn die Oberflächen wie in der Skizze (a) noch getrennt sind, geht man vereinfachend davon aus, dass sich die Energiebänder bis zur Oberfläche nicht krümmen und denen im Festkörpervolumen entsprechen. Wenn der Kontakt wie in Abb. 5.6(b) hergestellt ist, werden Elektronen aus dem Metall in die Oberfläche des Zinndioxids diffundieren und einen Bereich negativer Raumladung erzeugen, was mit einer Verschiebung des elektrostatischen Potentials $\varphi(x)$ verbunden ist. Die Fermi-Energie des Metalls und die Energieniveaus des Halbleiters werden dadurch um den Betrag $e\varphi(x)$ verschoben, bis

$$E_F^{\text{HL}} = E_F^{\text{M}} \quad (5.2)$$

gilt. Im Halbleitermaterial ergibt sich dadurch eine Krümmung der Bänder über eine kleine Länge, die in Abb. 5.6(b) gezeigt ist. Die Bandkrümmungen

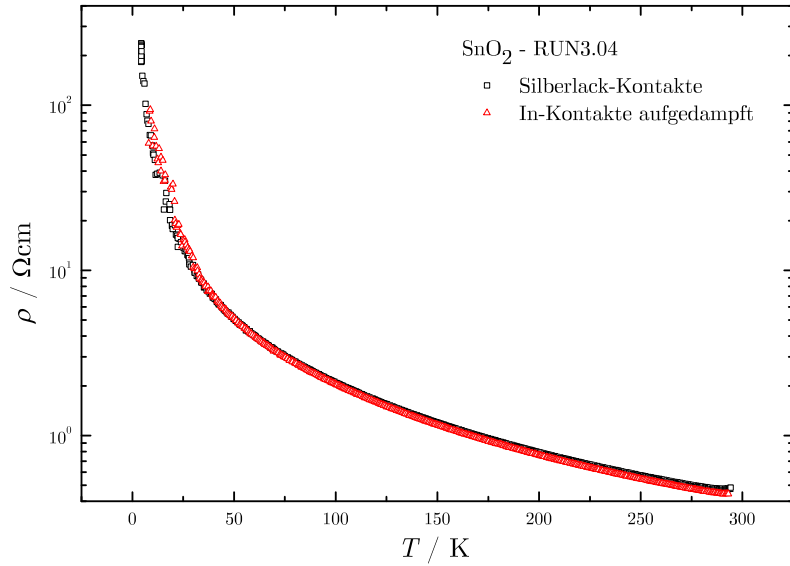


Abbildung 5.7: Vergleich der Indium- und Silber-Kontaktierung.

im Metall hingegen sind durch dessen äquipotentielles Elektronengas stark abgeschirmt und erreichen nur eine räumliche Ausdehnung in der Größenordnung der Thomas-Fermi-Abschirmlänge, die etwa $0,5 \text{ \AA}$ entspricht [182]. Die Leitungsbandgrenze des Zinndioxids wird quasi unter das Fermi-Niveau des Metalls gedrückt und kreuzt diese; so entsteht ein ohmscher Kontakt zwischen den Materialien. Wenn die Austrittsenergie eines anderen Metalls jedoch unterhalb von E_F^{HL} läge, käme es zu einer Krümmung der Leitungsbandgrenze vom gemeinsamen Fermi-Niveau weg. Dadurch entstünde eine Schottky-Potentialbarriere, die eine Messung des Widerstands mit einer einfachen 4-Punkt-Methode nicht zuließe. Die Austrittsarbeit Φ von Silber ist mit Werten zwischen $4,05 - 4,51 \text{ eV}$ angegeben und liegt somit mindestens gleich auf oder oberhalb der Leitungsbandgrenze des Zinndioxids, da auch das Fermi-Niveau immer noch mehr als $0,02 \text{ eV}$ unter E_{LB} liegt [185–188]. Auch für den Fall, dass man Donatorzustände aus den Sauerstoff-Leerstellen annimmt, soll hier angenommen werden, dass E_F^{M} im Rahmen der Messgenauigkeit dennoch mindestens auf dem gleichen Niveau oder höher als E_{LB} liegt. Die Energien solcher Zustände wurden zwischen 30 meV und $0,5 \text{ eV}$ experimentell bestimmt und auch berechnet [21, 95, 189]. Insgesamt kann man schließen, dass auch Silber-Kontakte auf Zinndioxid eine Verbiegung der Halbleiterbänder in Richtung Fermi-Niveau

verursachen und so einen ohmschen Kontakt garantieren. Untersuchungen von Silber-Partikeln auf SnO_2 -Oberflächen von Matsushima *et al.* konnten einen Ag/ SnO_2 -Übergang ohne Schottky-Barriere experimentell bestätigen [185].

Darüber hinaus wurden in der vorliegenden Arbeit die Unterschiede zwischen einer Indium- und einer Silber-Kontaktierung anhand einer Testmessung untersucht. Eine SnO_2 -Probe wurde zunächst mit Silber-Kontakten versehen und in der van der Pauw-Geometrie vermessen. Das benutzte Kontaktmittel ist ein gelöster Silber-Lack mit einem Ag-Anteil von ca. 96 %. Nach der Messung wurden die Ag-Kontakte restlos entfernt und es wurden zum Vergleich Indium-Kontakte aufgedampft um die Messung zu wiederholen. Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die spezifischen Widerstände zeigen nur sehr geringe Abweichungen für die unterschiedlichen Kontaktierungsmaterialien; bei Raumtemperatur beträgt die Abweichung der mit dem Silber-Lack gemessenen Werte etwa 6 %. Für tiefere Temperaturen, außer für den Bereich mit einer starken Wertestreuung unter 35 K, sind die relativen Abweichungen noch geringer.

5.3 Elektrischer Transport in SnO_2 -Schichten

5.3.1 Einfluss der Sputterparameter auf den spezifischen Widerstand

Gesputtete, dünne SnO_2 -Schichten werden in der Literatur mit einem spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur in der Größenordnung von einigen $10^{-3} \Omega\text{cm}$ bis über $10^4 \Omega\text{cm}$ [23, 32] angegeben. Dotierte Zinndioxid-Schichten erreichen sogar eine Bandbreite von $10^{-6} - 10^4 \Omega\text{cm}$ [30, 32]. Diese über 10 Größenordnungen verteilte Leitfähigkeit lässt sich sehr empfindlich mit den Herstellungsparametern der dünnen Schichten einstellen. Um die verschiedenen Auswirkungen der Wachstumsparameter auf das Zinndioxid zu untersuchen, wurden acht verschiedene Kombinationen der Parameter Sputterleistung, Gesamtdruck und Sauerstoff-Partialdruck erstellt und damit Schichten hergestellt. Für die Sputterleistung wurden 100 W oder 200 W gewählt, der Sauerstoff-Partialdruck lag bei 2,3 bis $22,6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, die Gesamtdrucke von

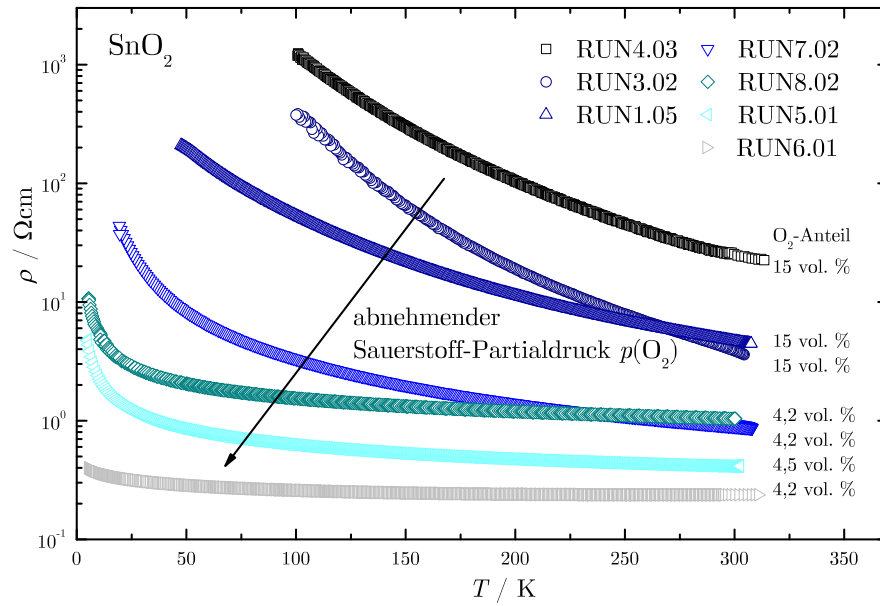


Abbildung 5.8: Typische Verläufe des spezifischen Widerstands für verschiedene Herstellungparametergruppen. Mit geringer werdendem O₂-Anteil während der Herstellung werden die Schichten leitfähiger.

Argon und Sauerstoff zwischen $0,5$ und $1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Die Parameter der acht Probensorten RUN1 bis RUN8 sind in Tabelle 3.1 auf S. 39 zusammengestellt.

Die Abbildung Abb. 5.8 zeigt repräsentative Messkurven für sechs verschiedene Probensorten im Temperaturbereich zwischen 5 K und 300 K. Die gemessenen spezifischen Widerstände zeigen eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck während des Sputterns, sodass die Werte für den Widerstand über vier Größenordnungen zwischen $10^{-1} \Omega\text{cm}$ und $10^3 \Omega\text{cm}$ reichen. Die Ergebnisse der einzelnen Messreihen werden im Folgenden entsprechend des bei der Herstellung verwendeten O₂-Partialdrucks von hohen zu niedrigen Werten aufgeführt.

Die Zinndioxid-Schicht RUN4.03, die mit einer hohen Sauerstoff-Beigabe gesputtert wurde, erreicht den größten spezifischen Widerstand mit einem Wert von bis zu $2 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ bei tiefen Temperaturen. Die Abb. 5.9 zeigt die Ergebnisse der Messungen an diesen RUN4-Proben. Die Messungen an zwei Proben aus RUN4 ergaben Werte bei Raumtemperatur zwischen $22 \Omega\text{cm}$ und $80 \Omega\text{cm}$. Bei Temperaturen von etwa 90 K und darunter zeigten die Messwerte für Proben

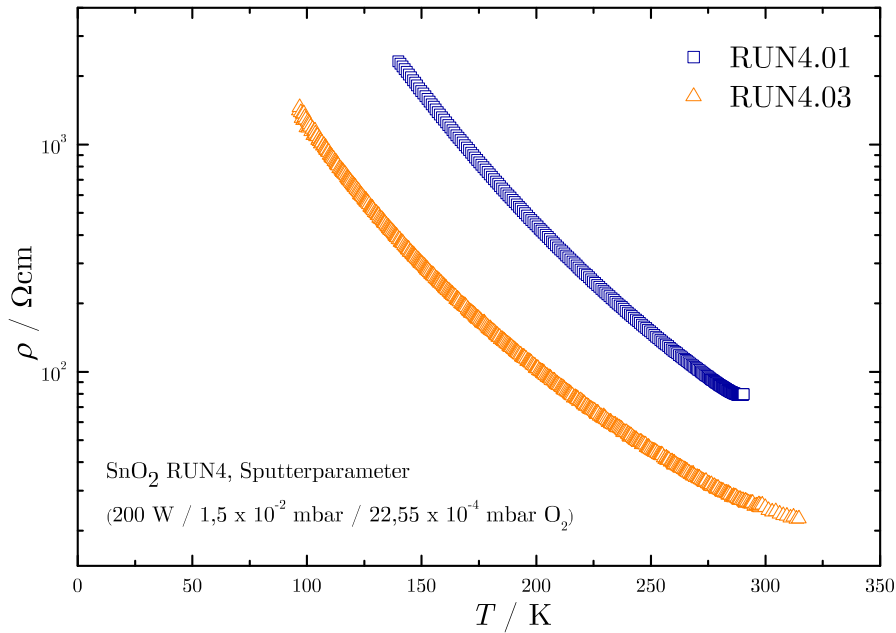


Abbildung 5.9: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN4.01 und 03, die mit der großen Sputterleistung von 200 W bei niedrigem O_2 -Partialdruck gewachsen wurden.

aus RUN4 eine sehr große Streuung, die nicht durch eine Neukontaktierung oder Wiederholung der Messung verringert werden konnte; daher sind diese Werte in der Abbildung ausgespart. Die Messkurve des spezifischen Widerstands von RUN4.01 erreicht bei 150 K etwa $2,5 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Ähnlich hohe Widerstandswerte in der Größenordnung bis $10^4 \Omega\text{cm}$ wurden aber auch an einer Probencharge gefunden, die in derselben Anlage hergestellt wurde [66]. In einer Arbeit von Sabnis *et al.* aus dem Jahr 1977 wurden spezifische Widerstände bei Raumtemperatur von etwa $5 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ an SnO_2 -Schichten gemessen, die somit noch größer sind als in den hier untersuchten Proben aus RUN4 oder auch RUN7 [32]. Die dünnen Schichten wurden jedoch bei einem Gesamtdruck von $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ in einer DC-Sputteranlage gewachsen, die RUN4-Proben in der vorliegenden Arbeit hingegen bei $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ in einer RF-Anlage. Der Sauerstoff-Partialdruck wird allerdings auf einen Wert abgeschätzt, der in etwa den $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ aus RUN4 entspricht.

Für die Reihe RUN3 wurden die Schichten wie die aus RUN4 mit demselben Sauerstoff-Partialdruck von $2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ gesputtert; die Sputterleis-

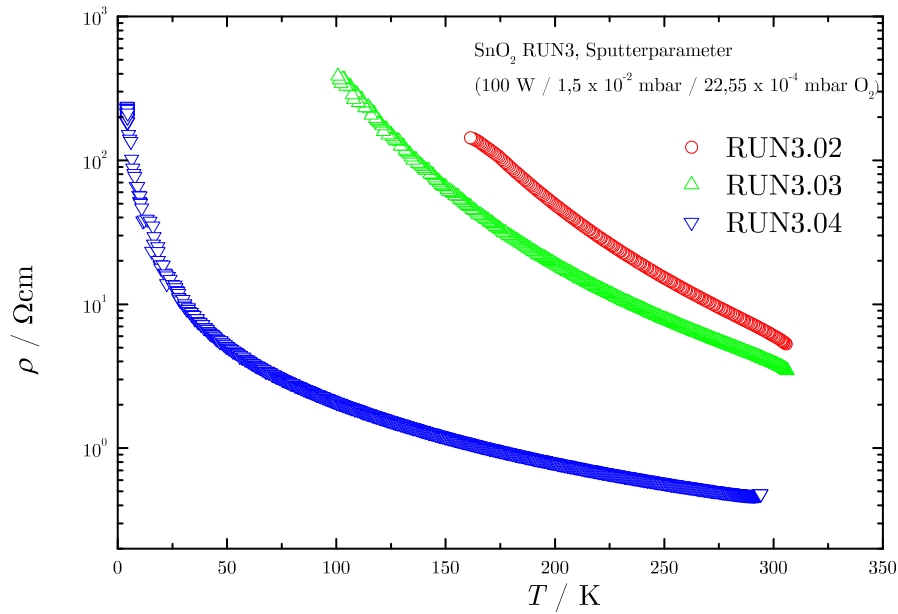


Abbildung 5.10: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN3.02, 03, 04, die mit der Sputterleistung von 100 W bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $22,6 \cdot 10^{-4}$ mbar gewachsen wurden.

tung wurde jedoch halbiert. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die Verringerung des Widerstands im Vergleich zu RUN4 deutet darauf hin, dass durch die geringere Sputterleistung, die auch die Wachstumsgeschwindigkeit herabsetzt, weniger Korngrenzen entstehen und so Ladungsträger weniger häufig gestreut werden. Dieser Schluss folgt der Annahme, dass die Anzahl der Sauerstoff-Leerstellen ähnlich ist, da der Sauerstoff-Partialdruck identisch ist. Man kann bei der Messung an Probe RUN3.02 wieder einen Knick im Verlauf der Widerstandskurve bei etwa 175 K finden. Unterhalb von 160 K setzt ein sehr starkes Rauschen der Messwerte ein, daher wurde dieser Bereich in der Darstellung ausgespart. Die Messung RUN3.03 lieferte unterhalb von 100 K nur stark verrauschte Daten. Die Widerstandsmessungen der Probe RUN3.04 waren hingegen bis zu tiefsten Temperaturen verlässlich und erreichen bei 5 K $250 \Omega\text{cm}$.

Die Proben aus RUN1 wurden mit einer zu RUN3 identischen Sputterleistung von 100 W hergestellt, allerdings betrug der Sauerstoff-Partialdruck nur $7,5 \cdot 10^{-4}$ mbar; der Gesamtdruck p_{tot} nur $0,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Die Abb. 5.11 zeigt die

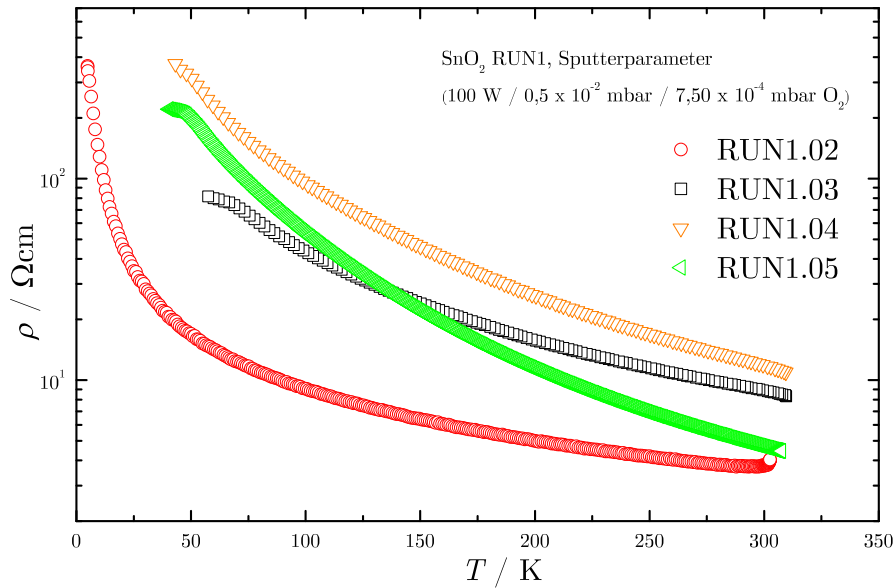


Abbildung 5.11: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN1, die mit der Sputterleistung von 100 W bei O₂-Partialdruck von $7,5 \cdot 10^{-4}$ mbar hergestellt wurden.

vier Messungen dieser Probensorte, die über den Temperaturbereich 10–310 K spezifische Widerstände zwischen etwa $1 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$ und höchstens $5 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ ergaben. Die Messung an der Probe RUN1.05 zeigt einen Verlauf, bei dem der Widerstand für sinkende Temperaturen unterhalb von 50 K wegen stark verrauschter Messsignale nicht gemessen werden konnte. Einige Proben zeigen ähnlich wie auch bei RUN4 in Abb. 5.9 bei Temperaturen unter 75 K nicht mehr den bis dahin zu beobachtenden exponentiellen Verlauf und zeigen teilweise andere Anstiege oder eine starke Streuung der Messpunkte. Der verminderte Sauerstoff-Partialdruck bei der Herstellung der RUN1-Proben im Vergleich zu RUN3 führt zu keiner signifikanten Verringerung des Widerstands. Im Vergleich zu den mit höherer Sputterleistung hergestellten RUN4-Proben findet man jedoch geringere Widerstände. Die Werte aller RUN1-Proben liegen bei 150 K unter $100 \Omega\text{cm}$, die von RUN4 bei über $300 \Omega\text{cm}$. Die geringere Sputterleistung von 100 W führt zu geringeren Teilchenenergien und so zur Entstehung von homogenen Kristallitstrukturen. Bei hohen Sputterenergien werden viele Kristallite zerstört und es kann zur vermehrten Bildung von Korngrenzen und Ladungsträgerverarmungszonen kommen.

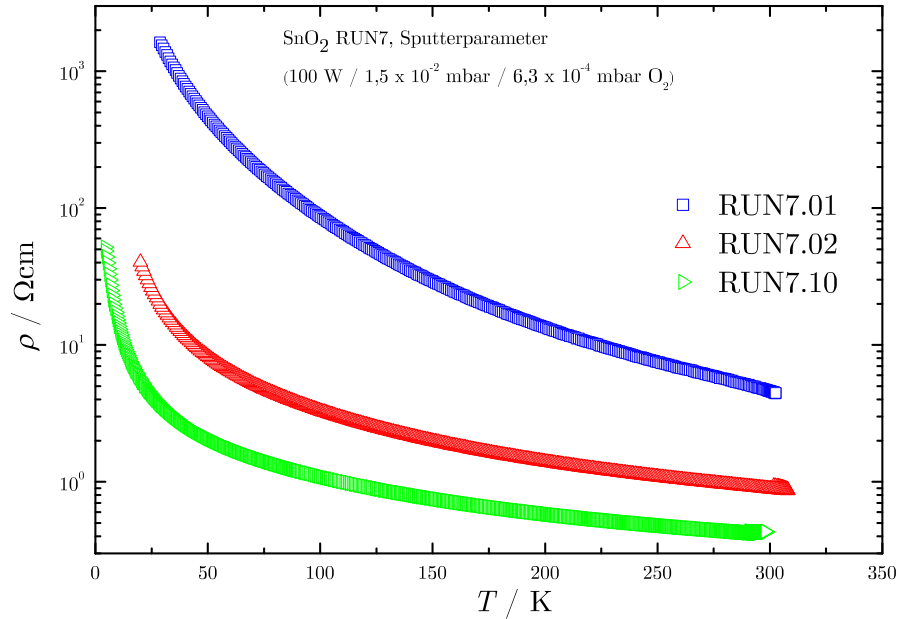


Abbildung 5.12: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN7.01, 02, 10, die mit der Sputterleistung von 100 W bei einem O₂-Partialdruck von $6,3 \cdot 10^{-4}$ mbar gewachsen wurden.

Die Messungen an Proben aus der Herstellungreihe RUN7 in Abb. 5.12 ergaben spezifische Widerstände bei hohen Temperaturen um 300 K von einigen Ωcm die für tiefe Temperaturen bis maximal $2 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ ansteigen. Der O₂-Partialdruck bei dieser Probenserie liegt mit $6,3 \cdot 10^{-4}$ mbar geringfügig unter dem Wert von RUN1 und geht einher mit einer weiteren Verringerung des Widerstands. Der Wert von RUN7.10 für 150 K liegt unter $1 \Omega\text{cm}$ und ist somit um etwa eine Größenordnung kleiner als RUN1. Die Probe RUN7.01 zeigt einen ungewöhnlich großen Widerstand, der die Werte der anderen Proben dieser Reihe um den Faktor zehn übersteigt. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung gegenüber den Nachbarproben wird in Kap. 5.6 beschrieben.

Bei der Herstellung der RUN8-Proben wurden die gleichen Gasanteile verwendet wie bei RUN7. Allerdings wurden die Schichten mit der doppelten Sputterleistung aufgetragen. Die Schichten der Serien RUN7 und RUN8 haben dennoch sehr ähnliche Leitfähigkeiten. Die in Abb. 5.13 gezeigten Messkurven zu RUN8.01, 02 und 05 erreichen bei Temperaturen um 300 K nur Werte von einigen Ωcm , bei tiefen Temperaturen von etwa 25 K steigen die Widerstän-

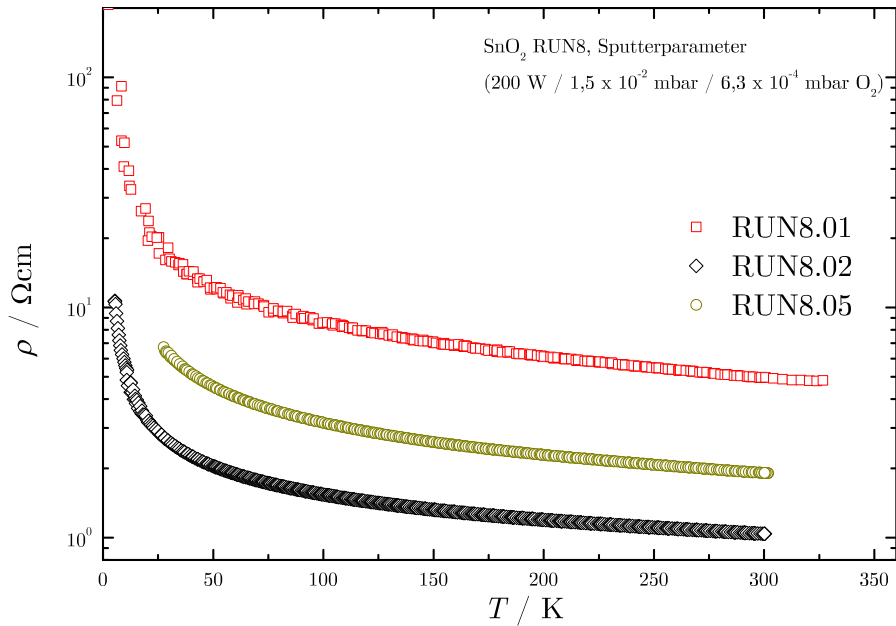


Abbildung 5.13: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN8.01, 02, 05, die mit der Sputterleistung von 200 W bei einem O₂-Partialdruck von $6,3 \cdot 10^{-4}$ mbar gewachsen wurden.

de auf Werte in der Größenordnung von $10 \Omega\text{cm}$. Der Widerstand der Probe RUN8.01 steigt jedoch weiter an und erreicht bei 5 K etwa $100 \Omega\text{cm}$.

Andere Proben der Serie RUN8 zeigten nach einer Temperaturbehandlung einen stark verringerten Widerstand, der in Kap. 5.3.3 gezeigt wird. Bei Raumtemperatur erhöht sich die Leitfähigkeit um drei, bei tiefen Temperaturen sogar um mehr als vier Größenordnungen. Außerdem zeigt die Temperaturabhängigkeit der getemperten Proben sehr auffällige Verläufe, die teilweise auf ein metallisches Verhalten hindeutet.

Die Proben aus RUN5, die mit 100 W Leistung und dem zweit niedrigsten O₂-Anteil gesputtert wurden, haben im Vergleich zu den anderen Probensorten geringere Unterschiede in den Verläufen des spezifischen Widerstands. In Abb. 5.14 erkennt man allerdings, dass die verschiedenen Proben nicht alle denselben maximalen Widerstand bei der tiefsten Temperatur von 4,5 K erreichen; die Werte unterscheiden sich bis zu einem Faktor von 5. Insgesamt ließen sich die Widerstände der Proben aus RUN5 am einfachsten vermessen. Selten mussten die elektrischen Kontakte neu aufgebracht werden und alle Proben

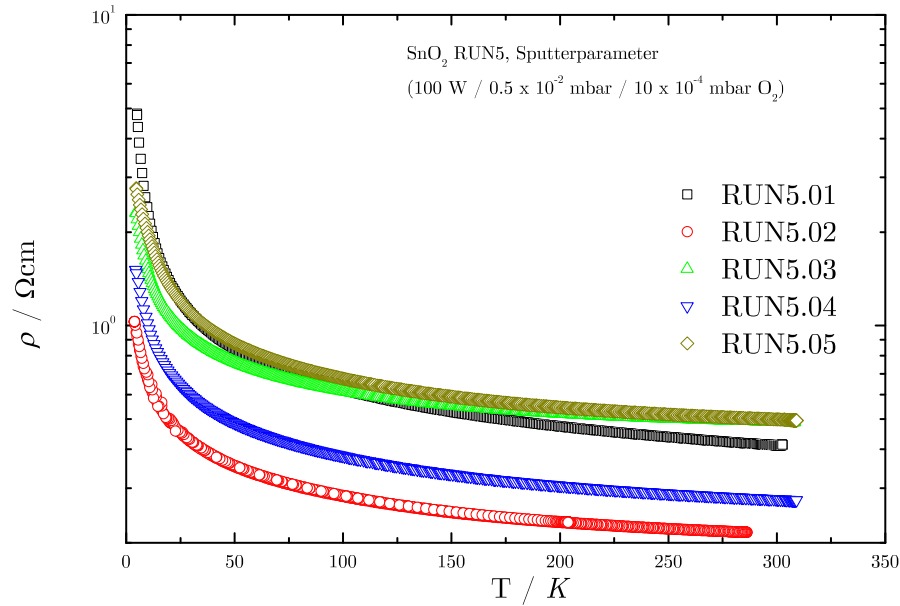


Abbildung 5.14: Spezifischer Widerstand für die Proben RUN5.01, 02, 03, 04 und 05, die mit der Sputterleistung von 100 W bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $10 \cdot 10^{-4}$ mbar gewachsen wurden.

konnten bis zu 5 K gemessen werden. Von den beiden Probensorten RUN5 und RUN1, die mit dem Gesamtdruck von $0,5 \cdot 10^{-2}$ mbar und der Sputterleistung von 100 W hergestellt wurden, wurde RUN5 mit einem um zwei Drittel geringeren O₂-Partialdruck gesputtert. Die Raumtemperaturwiderstände liegen allesamt unter denen der leitfähigsten Probe aus RUN1. Der Anstieg des Widerstands bis zu 5 K erreicht bei allen RUN5-Messungen Werte zwischen 1 und 5 Ωcm, diese Werte werden von RUN1 bereits unterhalb von 200 K überschritten. Die niedrige Sputterleistung und der geringe Gesamtdruck ermöglichen ein langsames Wachstum, wodurch eine homogenere Schicht entsteht. Die durch die Sauerstoff-Unterversorgung entstehenden Fehlstellen haben dadurch ähnliche Umgebungen im Kristall und ergeben die energetisch gering gestreuten *Electron Traps*, für die das *Variable Range Hopping* auftritt. Wie erwartet konnte so eine dünne SnO₂-Schicht mit einem größeren Sauerstoff-Defizit und einer daraus folgenden größeren Leitfähigkeit hergestellt werden.

Wenn man nun in Abb. 5.15 alle Widerstandsverläufe der verschiedenen Pro-

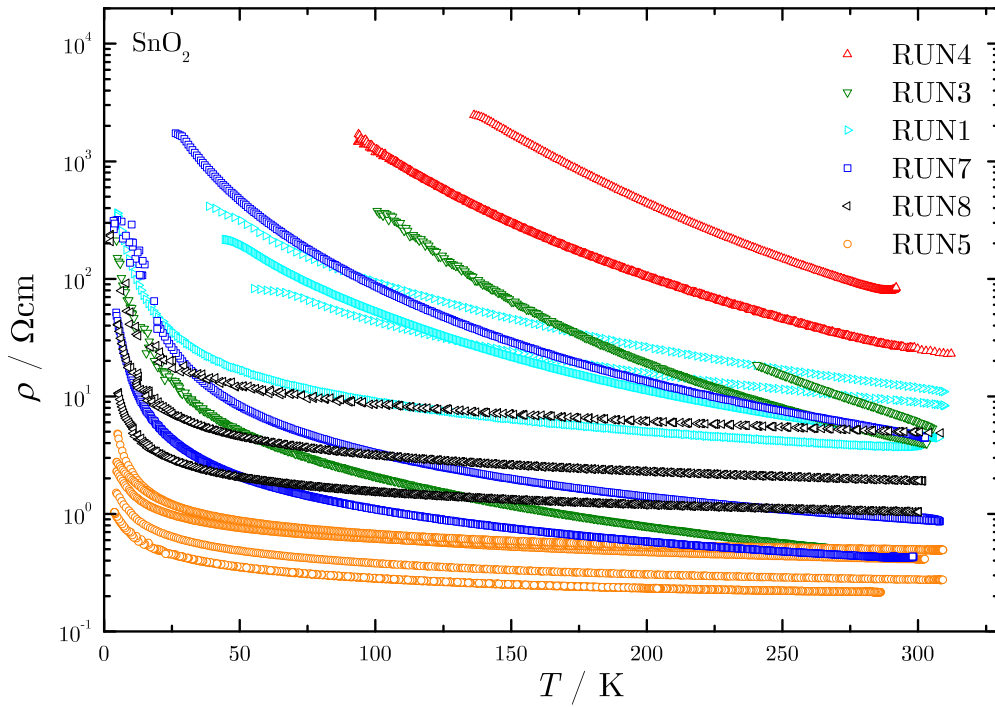


Abbildung 5.15: Spezifischer Widerstand für alle Proben RUN1–8 mit Ausnahme von RUN2 und RUN6.

bensorten und der jeweiligen Probenstücke betrachtet, kann man eine Variation der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von drei Größenordnungen erkennen. Bei 150 K werden sogar vier Größenordnungen überstrichen. Wenn man die Kurvenverläufe der Proben mit den größten Widerständen zu tiefen Temperaturen hin extrapoliert, wäre sogar ein Unterschied von Faktor 10^5 oder 10^6 möglich. Diese großen Unterschiede spiegeln die bekannte starke Abhängigkeit der Materialeigenschaften des SnO_2 von der Methode und den jeweiligen Parametern der Herstellung deutlich wider.

Die verschiedenen gemessenen Kurven von RUN1 in Abb. 5.15 sind über einen weiten Bereich von 10^0 bis fast zu $10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ verteilt und kreuzen oder übertreffen somit auch die Ergebnisse für die Widerstände von RUN3. Die Messungen zu den Probenreihen RUN8 und RUN5 liegen zwar auch in einer gewissen Bandbreite verteilt, konnten aber durchgehend von Raumtemperatur bis zu tiefen Temperaturen um 5 K vermessen werden und zeigen keine verrausch-

ten Kurvenverläufe. Die Messkurven, die nicht über den gesamten Messbereich dargestellt sind, zeigen ebenso wie bei einigen Kurven in den Abb. 5.9–5.14 starkes Rauschen oder eine Art Übersteuern des maximalen Widerstands; diese Bereiche wurden deshalb im Diagramm ausgespart.

Einige Ergebnisse, wie beispielsweise die von RUN7.01 mit dem größten Widerstand, entsprechen nicht genau der Systematik der Sauerstoff-Konzentration, die bei der Herstellung verwendet wurde; die Messwerte liegen in großen Bereichen über denen von RUN1 und RUN3, obwohl diese mit einer größeren O₂-Konzentration gesputtert wurden. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass die elektrischen Schichteigenschaften nicht nur durch die Herstellungsparameter, wie die Sauerstoff-Konzentration, beeinflusst werden, sondern eine wohl definierte Wachstumsmethode zu inhomogenen SnO₂-Arealen auf den Substraten führt. Zudem ergibt sich beim Vergleich mehrerer Proben je Probenart, dass einige Schichten trotz gleichzeitiger Herstellung starke Abweichungen von den Nachbarproben derselben Sorte zeigen. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird dieses Verhalten durch die Ausbildung verschiedener Perkulationspfade erklärt. Die Ladungen fließen auf Strompfaden, die sich von Probenstück zu Probenstück in der effektiven Länge und in der vom Strom durchflossenen Materialmorphologie unterscheiden. Dies führt zu einem Korrekturfaktor für die Absolutwerte der spezifischen Widerstände.

Die große Bandlücke von 3,6 eV dieses hochtransparenten Materials schließt einen großen intrinsischen Beitrag zur elektrischen Leitung durch die thermische Anregung von Ladungsträgern aus dem Valenzband in das Leitungsband aus. Die topologischen Untersuchungen an den in dieser Arbeit hergestellten Schichten zeigen eine stark granulいた Struktur mit polykristallinen Körnern. Viele Untersuchungen zeigen, dass diese Körner durch schlecht leitende oder sogar isolierende Korngrenzen voneinander getrennt sein können [30, 31, 35, 105, 180, 190]. Die Schichten müssen als stark gestörtes Kristallsystem eines Halbleiters angenommen werden. Aus diesem strukturellen Aufbau des Zinndioxids ergibt sich sofort die Vorstellung eines elektrischen Stroms, der durch ein zufälliges Netzwerk in der Schicht fließt.

Frühere Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften an dünnen SnO₂-Schichten konnten mit einem Streumodell erklärt werden, in dem das GBS

der dominante Einfluss auf die Beweglichkeit ist [105, 191]. Spray-pyrolytisch gewachsene Schichten wurden von Shanthi *et al.* zwischen 85 K und 430 K untersucht und zeigen geringe spezifische Widerstände im Bereich von $10^{-3} \Omega\text{cm}$ [105]. Der elektrische Widerstand von Schichten, die durch *RF Magnetron Sputtering* hergestellt wurden, wurde aber auch durch Tunnelströme durch die Korngrenzen und den Einfluss des *Ionized Impurity Scattering* erklärt [30]. Die ebenfalls mit *Magnetron Sputtering* hergestellten Schichten von Rembeza *et al.* zeigten Korngrößen von bis zu 20 nm, die mit den hier betrachteten vergleichbar sind. Die Kristallitgrößen wurden in beiden Fällen mit XRD-Methoden bestimmt, wie in Kap. 5.1.1 beschrieben. Die Ergebnisse der Messungen werden dort wiederum mit einem *Bottleneck*- bzw. dem *Ultrafine Particle*-Modell erklärt [31]. Dabei sind die Debye-Länge als Strecke, die ein Ladungsträger ungestreut zurücklegt, und die Korngröße die ausschlaggebenden Parameter für den Ladungstransport. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das Material Strompfade durch agglomerierte Kristallite ausbildet. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich mit solch einem Modell nicht beschreiben.

5.3.2 *Variable Range Hopping* in SnO_2

Die großen Widerstände der vorliegenden Arbeit zeigen keine Temperaturabhängigkeit, die einer thermischen Anregung über eine Energielücke in freibewegliche Zustände der Ladungsträger entsprechen und so mit dem klassischen Boltzmann-Term $\exp(-\Delta E/2k_B T)$ zu der Leitfähigkeit beitragen. Bei 300 K und einem gegebenen $E_G=3,6\text{ eV}$ würde ein intrinsischer Beitrag durch thermische Anregung über die gesamte Bandlücke mit einem Wert von ungefähr $\exp(-70) \approx 10^{-31}$ für den Boltzmann-Faktor einfließen und wäre somit zu vernachlässigen. Auch wenn Sauerstoff-Fehlstellen oder andere Gitterfehler als Ursache für eine endliche Leitfähigkeit der transparenten *Wide Bandgap*-Metalloxide auszumachen sind, kann hier keine einfache Erklärung durch diskrete Donatorzustände oder mögliche Störstellenbänder nah unter der Leitungsbandkante erfolgen. Die Arrhenius-Auftragung der gemessenen spezifischen Widerstände der verschiedenen Probensorten zeigt keine linearen Bereiche, die ein Störstellenniveau identifizieren würden.

Die temperaturabhängigen Einflüsse der Streuung an Korngrenzen, Fehlstellen und Phononen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit tritt zwar im gesamten untersuchten Temperaturbereich auf, aber in keiner Probe wird die Leitfähigkeit davon dominiert. Auch die Kombination eines exponentiellen Boltzmann-Terms für die Ladungsträgerzahl n bei Störstellenleitung mit einer der T^x -Abhängigkeiten von μ , wie sie in Kap. 2.4 dargestellt werden, ergab keine Übereinstimmung mit den Messwerten. Die spezifischen Widerstände wurden dann auf eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\sigma(T) \propto \exp(T^x) \quad (5.3)$$

überprüft. Mit einem Wert von $x \approx -1/4$ konnten die Ergebnisse beschrieben werden, was im Weiteren als Ansatz für die Interpretation der Transportmessungen benutzt wird.

Wenn man nun die Störstellen im Halbleiterverbund nicht mehr als flache thermisch erreichbare Niveaus annimmt, müssen sie unregelmäßig und zufällig im Energiebereich der Bandlücke verteilt vorliegen. Einerseits können räumlich benachbarte Störstellen von der gleichen Art und somit energetisch äquivalent sein. Dann kann man den elektrischen Strom als Störstellenleitung erklären, bei der die Elektronen von einem Störstellenzustand zum nächsten gelangen. Falls die *Impurities* andererseits lokalisierte Zustände verursachen, die sich um die Energie W_D unterscheiden, müssen Phononen zum Energieaustausch berücksichtigt werden. Das Modell der *Hopping*-Leitung durch die Überlappung lokalisierter elektronischer Zustände wurde bereits in den 50er und 60er Jahren von Mott, Conwell und Miller *et al.* erarbeitet [192–194]. In den Arbeiten wurden der Ladungstransport in schwach dotierten Halbleitern bei tiefen Temperaturen durch phononisch angeregte Elektronensprünge zwischen lokalisierten Zuständen erklärt. Dieser Leitungsprozess konnte in weiteren Arbeiten dann auf andere ungeordnete Halbleitersysteme, amorphe leitende Materialien, Halbmetalle oder flüssige Metalle angewendet werden [88–90, 126, 129, 195]. Eine Einschränkung der Anwendbarkeit dieses *Hopping*-Modells ist, dass der betrachtete Temperaturbereich unterhalb $\Theta_D/2$ liegt. Der Wert der Debye-Temperatur liegt für reines SnO₂ bei 1070–1150 K, der für das ähnliche Mi-

schoxid $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}(\text{SnO}_2)_{0,05}$ mit 1027/1041 K nur wenig darunter [117, 196]. Im Vergleich dazu erreichen die Werte bei typischen Metallen selten mehr als 500 K, der des Halbleiters Silizium 645 K [197].

Die Leitfähigkeiten der hier untersuchten Zinndioxid-Schichten zeigen über große Temperaturintervalle eine $T^{-1/4}$ -Abhängigkeit, wie sie für einen Ladungstransport durch *Hopping*-Prozesse charakteristisch ist. Ähnliche Beobachtungen in halbleitenden Metall-Oxiden wie TiO_2 , SnO_2 , ZnO oder CeO_2 wurden zuvor schon als thermisch angeregte *Hopping*-Leitung oder als Kombinationen mehrerer Leitungs- bzw. Streuungsprozesse beschrieben [198–207]. Die Arbeiten erklären verschiedene gefundene Verläufe der elektrischen Leitung durch *Hopping*-Leitung, wie beispielsweise dem *Nearest Neighbor Hopping* (NNH) in SnO_2 .

In einer Arbeit von Yildiz *et al.* [208] zeigen dünne Zinndioxid-Filme elektrischen Transport, der von hohen zu niedrigen Temperaturen einen Übergang bei 295 K vom GBS zu NNH-Leitung aufweist. Fluor-dotierte SnO_2 -Filme, die mit der *Spray Pyrolysis*-Methode hergestellt wurden, zeigen einen ähnlichen Übergang bei 250 K, allerdings vom GBS zum *Variable Range Hopping* [205]. Das VRH wurde auch von Rahman *et al.* im Hochtemperaturbereich an SnO_2 -Dickschicht-Widerständen gemessen [204]. Zwischen Raumtemperatur und 470 K fand man dabei *Hopping*-Leitung, darüber bis hin zu 620 K geschah der Ladungstransport durch Ionen-Austausch-Diffusion. Tieftemperaturmessungen an Zinndioxid-Nanodrähten ergaben, dass das Mott-Modell um eine ausgeprägte Coulomb-Wechselwirkung der Sprung-Elektronen erweitert werden muss [209]. Das Efros-Shklovskii-VRH (ES-VRH) ergibt einen Zusammenhang von $\ln(\sigma) \propto T^{-1/2}$, der die Ergebnisse von Ma *et al.* bis fast zu den tiefsten Temperaturen erklärt. SnO_2 -Einkristalle, deren Transporteigenschaften bereits seit den 60er Jahren untersucht werden und bisher mit thermisch angeregten Störstellenelektronen im Leitungsband erklärt wurden [36, 122, 210], zeigen aber in einer Arbeit von Lanfredi *et al.* aus dem Jahr 2009 ebenfalls VRH über einen großen Temperaturbereich [202].

Kobalt-dotiertes TiO_2 wurde 2004 von Kennedy *et al.* auf die Bildung von Metall-Clustern und deren Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand untersucht [198]. Die Ergebnisse zeigen einen direkten Zusammenhang zwi-

schen den mikroskopisch gefundenen Co-Clustern und der Leitfähigkeit in Metalloxiden mit granularen Einschlüssen; für diese gilt nach Sheng *et al.* $\ln(\sigma) \propto T^{-1/2}$ [211]. Die Autoren unterscheiden diese Art des Ladungstransports, der durch die elektrostatische Aufladung der Metalleinschlüsse bestimmt wird, von der ES-VRH-Leitung bei starker Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. CeO₂ und CeO₂-Borid-Gläser zeigen ebenfalls *Hopping*-typische Widerstände bei hohen Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur bis zu 670 K, allerdings konnten die Messdaten nur durch ein Modell erklärt werden, das thermische Anregung durch Multiphononen-Prozesse beinhaltet [206, 207].

Keine Arbeit hat bisher Messungen gezeigt, in denen *Hopping*-Leitung in Zinndioxid zwei verschiedene $T^{-1/4}$ -Bereiche vorweist. Viele andere Arbeiten zeigen Zinndioxid mit elektrischen Widerständen, die durch thermisch angeregte Bandleitung mit unterschiedlichen Streuprozessen, eine einstufigen *Hopping*-Leitung oder eine Kombination beider Prozesse erklärt werden [198–207, 209].

Effektiver Bohr-Radius der *Hopping*-Elektronen

Die Ansätze, die zu diesem Leitungsmodell der *Hopping*-Leitung führen, sind in Kap. 2.5 dargestellt und münden in die Gl. (2.28), die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beschreibt. Diese Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der verschiedenen Probensorten wurde ausgewertet, indem die spezifischen Leitfähigkeiten logarithmiert und als Funktion von $T^{-1/4}$ aufgetragen wurden. Die Messungen der hier vorliegenden Arbeit ergaben in der $T^{-1/4}$ -Darstellung zwei Temperaturregimes mit linearen Verläufe, die für fast alle Proben zwei unterschiedliche Steigungen ergaben. Diese Steigungen der Fit-Geraden und der Übergangsbereich in den Messwertgraphen sind in Abb. 5.16 beispielhaft dargestellt. Die Geraden sind mit der Methode der kleinsten Quadrate an die Teilbereiche der Messdaten angefitet worden. Der Parameter T_0 aus der Gl. (2.28) wird aus der vierten Potenz der Geradensteigung berechnet; dieser ist jedoch trotz der Einheit Kelvin nicht als thermodynamische Temperatur zu betrachten, sondern als ein Maß für die

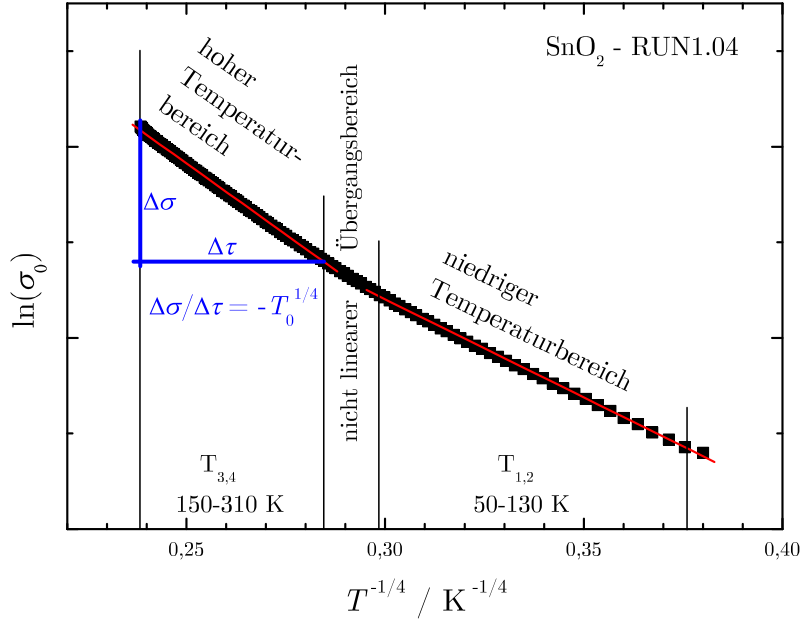


Abbildung 5.16: Auswertung des $\sigma - T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessung am Beispiel der Probe RUN1.04

Zustandsdichte $N(E)$.

Um aus den T_0 -Werten mit den Gl'en. (2.23), (2.26) und (2.28) die Werte für die mittlere *Hopping*-Energie ΔW , die mittlere Sprungweite R und die Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_F)$ zu berechnen, muss man noch den effektiven Bohr-Radius $a_{\text{eff}} = 1/\alpha$ mit der Gl. (2.13) bestimmen, den man für die Ausdehnung der Wellenfunktion der hüpfenden Elektronen annimmt.

Die effektive Masse der Ladungsträger ist gegeben durch die Stärke und die Richtung der Bandkrümmung am Impulsort des betrachteten Elektronenzustands. Der Wert stellt eine Vergleichsgröße zu freien Elektronen dar, durch die die Physik der Bandlektronen mit Ein-Teilchen-Gleichungen beschrieben werden kann. Die Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder des Gitterpotentials werden gemittelt und ergeben so die effektive Masse des quasi-freien Elektrons. Die *Hopping*-Elektronen existieren nicht in einem Band des Festkörpers und ihre Wechselwirkung mit der Umgebung soll hier bis auf die Dielektrizität vernachlässigt werden, auch wenn die Teilchen zunächst anders als freie Elektronen gegen ein angelegtes Feld in den *Hopping*-Fallen gehalten werden. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern

selbst scheint ebenfalls keinen großen Einfluss auf die Leitungsmechanismen des Materials zu haben, da sich sonst nach Efros und Shklovskii eine Temperaturabhängigkeit proportional zu $T^{-1/2}$ des elektrischen Widerstands hätte ergeben müssen [130, 212, 213]. Somit wird die effektive Elektronenmasse als $m_e^* \approx m_e$ angenommen.

Die Werte der statischen dielektrischen Konstanten für die beiden Kristallrichtungen parallel und senkrecht zur tetragonalen c -Achse sind $\varepsilon_{\parallel}^c = 9,0 \pm 0,5$ und $\varepsilon_{\perp}^c = 14,0 \pm 2,0$ [122]. Mit der Gleichung

$$\varepsilon_r = \frac{2\varepsilon_{\perp}^c + \varepsilon_{\parallel}^c}{3} \quad (5.4)$$

wird eine effektive Dielektrizität bestimmt. Die relative Dielektrizitätszahl in den polykristallinen Proben der vorliegenden Arbeit wurde mit $\varepsilon_r \approx 12,3 \pm 1,9$ angenommen. Die dünnen Schichten zeigen zwar laut der XRD-Untersuchungen aus Kap. 5.1.1 Vorzugsrichtungen der Kristallite, diese deuten aber bei der anzunehmenden Gleichverteilung auf keinen stärkeren Ladungsträgerstrom parallel zu einer besonderen Kristallebene hin.

Der effektive Bohr-Radius lässt sich mit diesen Werten berechnen und für das Zinndioxid gilt etwa $a_{\text{eff}} = 6,508 \text{ \AA}$. Somit hat er eine Ausdehnung, die ungefähr in der Größenordnung der Einheitszelle mit den Gitterkonstanten $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ und $c = 3,186 \text{ \AA}$ liegt. Die Zustandsdichte kann dann zusammen mit dem Wert von $\alpha = 1/a_{\text{eff}}$ aus Gl. (2.28) berechnet werden, und somit sind auch die anderen Größen ΔW und R bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 5.2 auf S. 90 zusammengefasst. Experimentell bestimmte Werte für T_0 aus anderen Veröffentlichungen liegen im Bereich $10^4 - 10^7 \text{ K}$ oder wurden theoretisch mit 10^8 K vorhergesagt [129, 199, 201]. Aus diesem Parameter konnten dann die anderen charakteristischen Größen aus Kap. 2.5, die die *Hopping*-Prozesse beschreiben, berechnet werden.

Tabelle 5.2: Die Ergebnisse für die *Hopping*-Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_F)$, Sprungweite R , *Hopping*-Energie ΔW für alle Probensorten bzw. alle ausgewerteten Einzelmessungen von SnO_2 ; bestimmt mit dem effektiven Bohr-Radius a_{eff} . $R(T)$ wurde berechnet an der Stelle $(T_1 + T_2)/2$. Die Werte für $T_{1..4}$ wurden auf 10 K gerundet.

SnO ₂ RUN	$T_{1,2}$ -Bereich K	T_0 K	$N(E_F)$ 1/eV cm ³	R Å	ΔW meV	$T_{3,4}$ -Bereich K	T_0 K	$N(E_F)$ 1/eV cm ³	R Å	ΔW meV
1.02	10 – 110	$1,24 \cdot 10^4$	$6,07 \cdot 10^{22}$	9	5	110 – 290	$2,13 \cdot 10^4$	$3,53 \cdot 10^{22}$	8	14
1.03	70 – 130	$1,04 \cdot 10^5$	$7,24 \cdot 10^{21}$	14	12	130 – 310	$2,34 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^{21}$	14	27
1.04	50 – 130	$1,77 \cdot 10^5$	$4,23 \cdot 10^{21}$	16	13	150 – 310	$7,88 \cdot 10^5$	$9,53 \cdot 10^{20}$	19	38
1.05	50 – 100	$2,78 \cdot 10^5$	$2,70 \cdot 10^{21}$	19	13	140 – 310	$1,28 \cdot 10^6$	$5,86 \cdot 10^{20}$	21	42
3.02	160 – 170	$1,43 \cdot 10^7$	$5,24 \cdot 10^{19}$	42	61	170 – 300	$4,35 \cdot 10^7$	$1,72 \cdot 10^{19}$	51	105
3.03	---	—	—	—	—	110 – 300	$1,43 \cdot 10^7$	$5,24 \cdot 10^{19}$	40	72
3.04	20 – 90	$3,76 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^{22}$	13	6	130 – 290	$1,93 \cdot 10^5$	$3,88 \cdot 10^{21}$	14	25
4.01	140 – 190	$1,93 \cdot 10^7$	$3,88 \cdot 10^{19}$	45	66	200 – 290	$3,33 \cdot 10^7$	$2,26 \cdot 10^{19}$	47	101
4.03	90 – 160	$5,24 \cdot 10^6$	$1,43 \cdot 10^{20}$	35	39	180 – 300	$1,05 \cdot 10^7$	$7,13 \cdot 10^{19}$	35	75
5.01	20 – 100	$6,60 \cdot 10^2$	$1,14 \cdot 10^{24}$	4	2	100 – 300	$8,91 \cdot 10^2$	$8,43 \cdot 10^{23}$	4	6
5.02	10 – 60	$1,41 \cdot 10^2$	$5,31 \cdot 10^{24}$	3	1	80 – 250	$2,07 \cdot 10^2$	$3,62 \cdot 10^{24}$	3	4
5.03	10 – 170	$1,62 \cdot 10^2$	$4,62 \cdot 10^{24}$	3	2	---	—	—	—	—
5.04	20 – 90	$2,31 \cdot 10^2$	$3,25 \cdot 10^{24}$	4	2	90 – 310	$3,19 \cdot 10^2$	$2,35 \cdot 10^{24}$	3	5
5.05	10 – 110	$3,65 \cdot 10^2$	$2,06 \cdot 10^{24}$	4	2	110 – 170	$3,58 \cdot 10^2$	$2,10 \cdot 10^{24}$	3	4
7.01	30 – 80	$4,02 \cdot 10^5$	$1,87 \cdot 10^{21}$	23	11	130 – 300	$2,39 \cdot 10^6$	$3,14 \cdot 10^{20}$	25	47
7.02	30 – 110	$5,67 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^{22}$	13	8	130 – 300	$9,35 \cdot 10^4$	$8,03 \cdot 10^{21}$	11	21
7.10	10 – 110	$1,56 \cdot 10^4$	$4,80 \cdot 10^{22}$	10	5	110 – 290	$2,89 \cdot 10^4$	$2,60 \cdot 10^{22}$	9	15
8.01	20 – 130	$1,29 \cdot 10^3$	$5,82 \cdot 10^{23}$	5	3	160 – 300	$4,10 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^{23}$	5	10
8.02	20 – 120	$5,16 \cdot 10^2$	$1,45 \cdot 10^{24}$	4	2	140 – 300	$7,49 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^{24}$	3	6
8.05	40 – 140	$1,39 \cdot 10^3$	$5,40 \cdot 10^{23}$	5	4	160 – 300	$2,14 \cdot 10^3$	$3,52 \cdot 10^{23}$	4	9

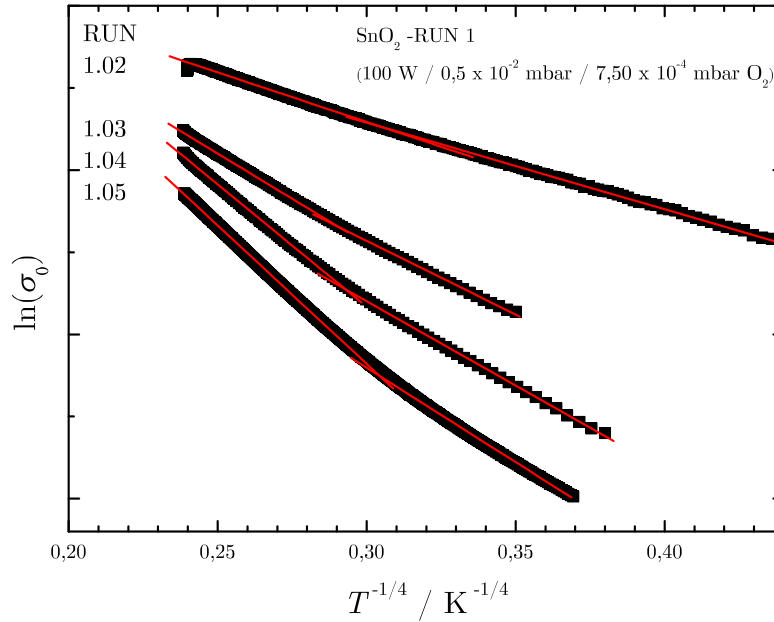


Abbildung 5.17: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den Proben aus RUN1.

$T^{-1/4}$ -Plots für SnO₂

Die spezifischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Messungen RUN1.02–1.05 in Abb. 5.17 ergeben Werte für T_0 zwischen $1,24 \cdot 10^4 \text{ K}$ und $2,78 \cdot 10^5 \text{ K}$ für die vier linearen Fits im Bereich $T_{1,2}$. Die Ergebnisse zeigen bei dieser Probensorte eine Verschiebung der oberen Grenze T_2 des ersten linearen Bereichs. Der Wert steigt von 100 K für RUN1.05 auf 130 K bei RUN1.03. Bei den Proben 02 und 03 ändert sich die Steigung direkt bei den Temperaturen 110 und 130 K, die der Proben 04 und 05 erst nach einem Übergangsbereich von 20 K bzw. 40 K. In Abb. 5.17 kann man deutlich die Übergangsbereiche bei RUN1.04 und 05 erkennen, in denen die Datenpunkte keine konstante Steigung zeigen; die beiden anderen Graphen haben keine solchen Bereiche. Die T_0 -Werte erreichen im Bereich $T_{3,4}$ bei hohen Temperaturen $2,13 \cdot 10^4 \text{ K}$ bis maximal $1,28 \cdot 10^6 \text{ K}$ und sind damit im Vergleich zu den niedrigen Temperaturen um bis zu Faktor 4,6 angestiegen. Die berechneten Zustandsdichten am Fermi-Niveau erreichen Werte zwischen $2,70 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ und höchstens $6,07 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

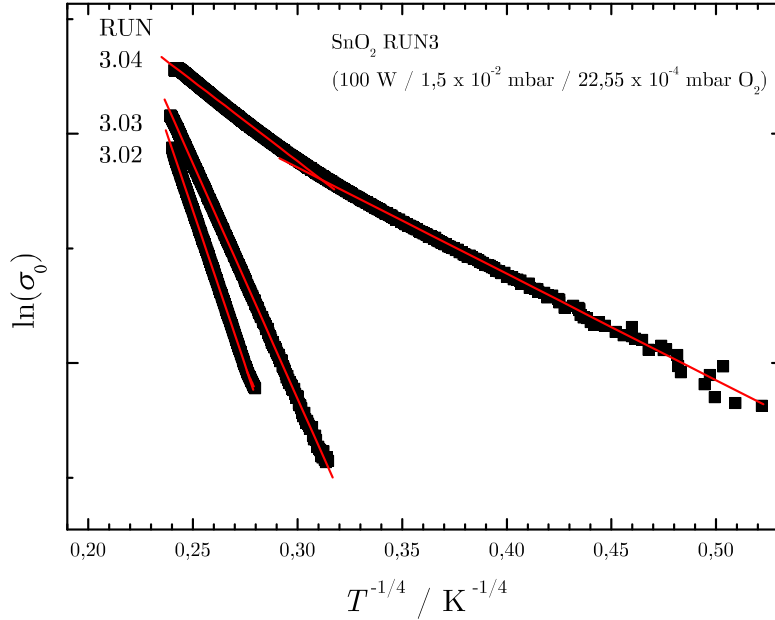


Abbildung 5.18: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen der Proben aus RUN3.

für das niedrige Temperaturintervall, womit es dort im Mittel die zweitniedrigste Zustandsdichte aller Probensorten besitzt. Für höhere Temperaturen sinken die Zustandsdichten um etwa die Hälfte. Die *Hopping*-Sprungweite ist nach Gl. (2.26) ein Parameter, der sich mit der Temperatur ändert; hier wurden die R -Werte jeweils mit dem Mittelwert $(T_1 + T_2)/2$ des jeweiligen Temperaturbereichs berechnet. Die durchschnittliche Sprungweite für Proben aus RUN1 liegt für das Tieftemperaturintervall bei 15 \AA und variiert zwischen 9 und 19 \AA . Bei hohen Temperaturen steigen diese Werte, abgesehen von Messung RUN1.02, leicht an. Deutlich stärker erhöhen sich die Werte für die daraus resultierenden *Hopping*-Energien. Liegen sie für $T_{1,2}$ noch zwischen 5 meV und 13 meV , findet im Hochtemperaturbereich eine Verdreifachung statt. Die Probe RUN1.02 zeigt im Vergleich abweichende Werte für einzelne Parameter; sie ließ sich als einzige bis zu einer Temperatur von 10 K messen, die anderen nur oberhalb von 50 K bzw. 70 K .

Die drei Messungen an Proben aus dem Satz RUN3 ergaben nicht die ty-

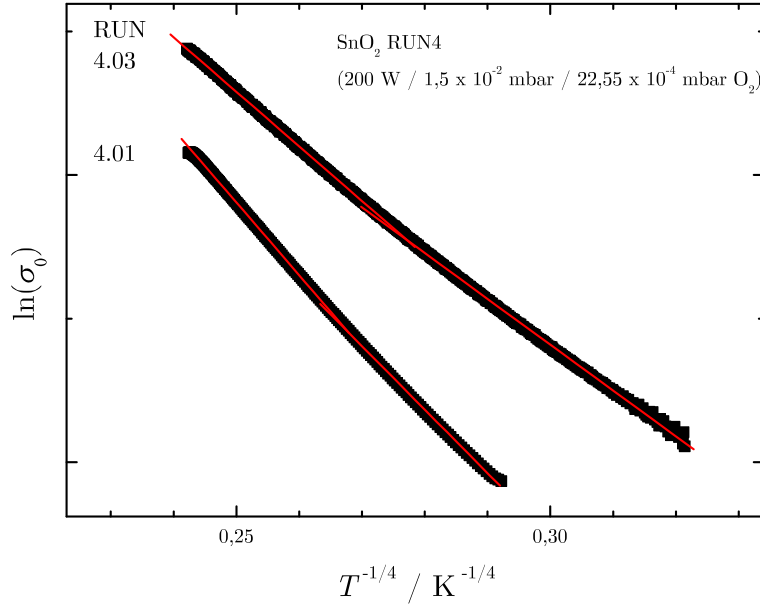


Abbildung 5.19: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den Proben aus RUN4.

pische Aufteilung in zwei Temperaturbereiche, wie sie in den anderen Proben gefunden wurde. Die Proben 3.02 und 3.03 konnten, wie in Abb. 5.18 gut zu erkennen, erst oberhalb von 160 K bzw. 110 K ausgewertet werden, für RUN3.03 konnte kein Tieftemperaturbereich bestimmt werden. Einzig RUN3.04 wurde bis zu 5 K gemessen und hat eine Steigung für $T_{1,2}$ zwischen 20–90 K, die ein T_0 von $3,76 \cdot 10^4$ K ergibt. Das T_0 für 130–290 K von RUN3.04 erreicht zwar über $1,93 \cdot 10^5$ K, liegt aber zwei Größenordnungen unter den Werten, die die Hochtemperaturbereiche von 3.02, 3.03 ergeben. Entsprechend groß sind die Abweichungen auch in den Ergebnissen für $N(E_F)$, R und W . Die Sprungweiten für RUN3.02 und 3.03 erreichen 40 Å und 51 Å, was deutlich über den 14 Å von RUN3.04 liegt. Die Energiebeträge liegen bei 72–105 meV für 3.02 und 3.03, die von 3.04 bei 25 meV. Auffällig ist dabei, dass bei Probe 3.02 im Intervall 160–170 K durchaus ein weiterer linearer Bereich gefittet werden kann, die Auswertung dieser Steigung ergibt Werte, die zu den anderen aus $T_{3,4}$ passen. Die Zustandsdichten der RUN3.02-Probe ist mit $1,72 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ die

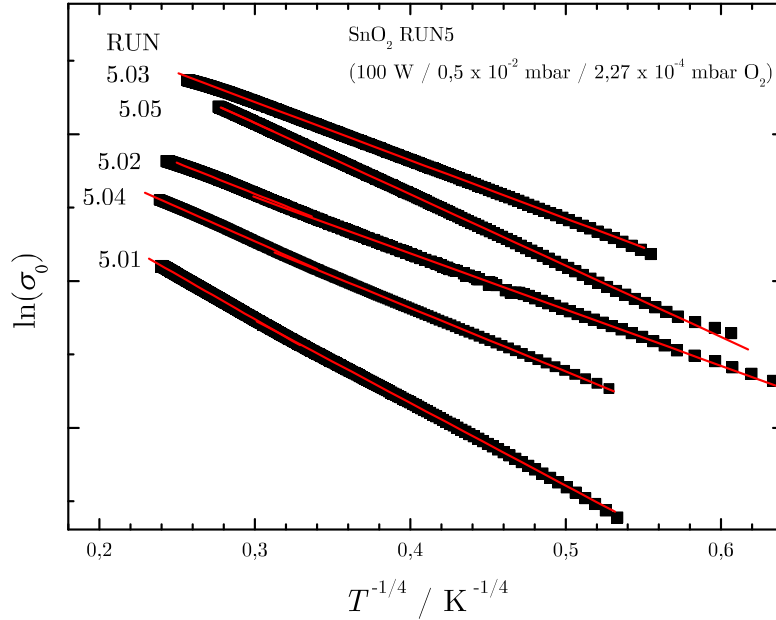


Abbildung 5.20: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den Proben aus RUN5.

niedrigste aller Probenarten. Diese Beobachtung deckt sich entsprechend mit den großen Sprungweiten und hohen *Hopping*-Energien, die die Ladungsträger in den RUN3-Proben überwinden.

Die Abb. 5.19 zeigt die beiden Messungen der Proben 4.01 und 4.03. Beide Leitfähigkeitsgraphen lassen sich erst bei recht hohen Temperaturen linear annähern, RUN4.01 oberhalb von 140 K, 4.03 ab 90 K. Die Werte für $N(E_F)$ liegen im Mittel etwas unter denen von RUN3 und erreichen maximal $1,43 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. T_0 verdoppelt sich in etwa für die höheren Temperaturen 200–290 K bei Probe 4.01 und 180–300 K bei Probe 4.03. Die Hüpfprozesse überwinden bei dieser Probensorte eine Weite, die der zehnfachen Gitterkonstante entspricht. Die Energiedifferenzen der involvierten *Hopping*-Positionen sind für den Bereich $T_{1,2}$ der Probe 4.03 im Mittel 39 meV, die anderen Werte aus RUN4 liegen zwischen 66 meV und 101 meV. Dies ist der zweithöchste Wert der hier gezeigten Messungen. Der Übergangsbereich zwischen den verschiedenen Steigungen in der $T^{-1/4}$ -Darstellung liegt bei RUN4 mit 190–200 K und

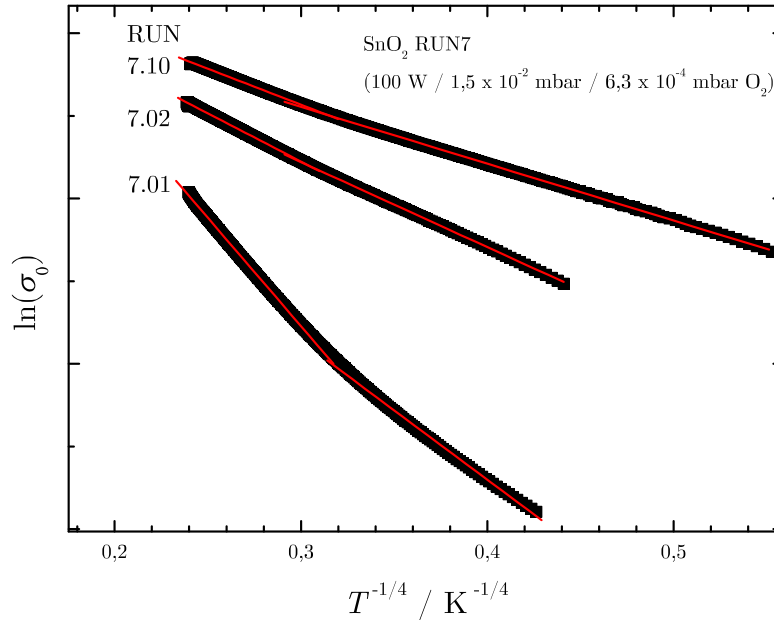


Abbildung 5.21: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den Proben aus RUN7.

160–180 K höher als bei allen anderen Zinndioxid-Proben.

Drei Proben aus RUN5 ließen sich über große Temperaturbereiche messen, RUN5.03 und 5.05 konnten jedoch oberhalb von 170 K nicht ausgewertet werden. Die Messungen ergaben durchweg sehr geringe Steigungen, die in Abb. 5.20 gezeigt sind. Daraus wurden die geringen T_0 -Werte, die zwischen $1,41 \cdot 10^2$ K und $8,91 \cdot 10^2$ K liegen, bestimmt. Die Probe 5.03, deren Steigungsübergang bereits bei 60 K beginnt, hat mit $T_0 = 1,41 \cdot 10^3$ K den geringsten Wert überhaupt. Die berechneten Zustandsdichten betragen für alle RUN5-Proben mehr als $10^{23} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Diese großen Werte relativieren sich, da $N(E_F)$ in der Einheit $\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ angegeben wird und erwogen werden muss, dass die *Hopping*-Zustände durchaus in einem sehr schmalen Energiebereich in der Bandlücke verteilt sein können. Dementsprechend ergeben sich in der Auswertung Sprungweiten, die 4 \AA nicht überschreiten. Die lokalisierten Zustände liegen im Mittel in direkt benachbarten Einheitszellenvolumina.

Die Steigungen in der $T^{-1/4}$ -Darstellung in Abb. 5.21 ergeben für die Proben

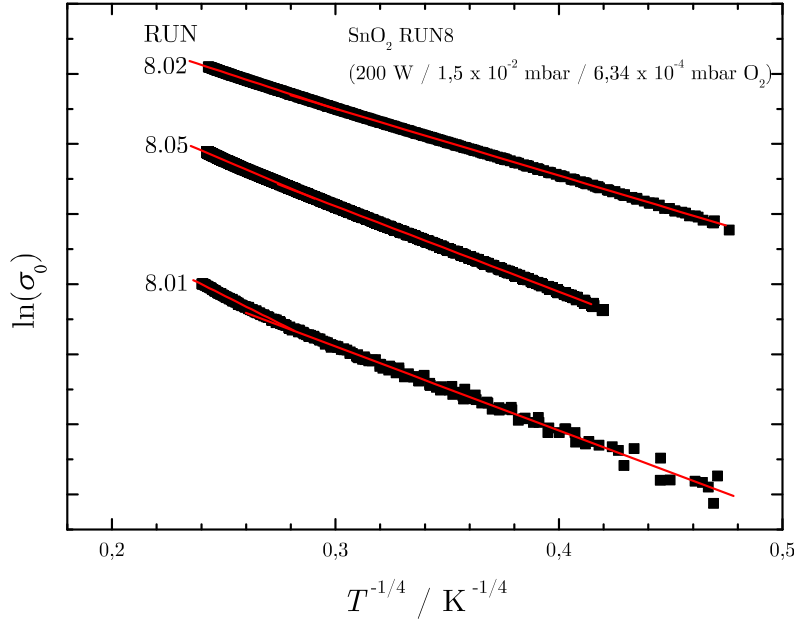


Abbildung 5.22: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den Proben aus RUN8.

RUN7.02 und 7.10 T_0 -Werte in der Größenordnung von 10^4 K für $T_{1,2}$. Der Wert für RUN7.01 erreicht den um Faktor zehn größeren Wert $4,02 \cdot 10^5$ K gegenüber den anderen RUN7-Messungen. Damit liegen diese für Temperaturen unter 110 K etwa im Bereich derer von RUN1. RUN7.01 zeigt zunächst nur bis 80 K eine lineare Steigung; erst oberhalb des Übergangsintervalls $T_{2,3}$ zwischen 80 K und 130 K kann wieder ein T_0 von $2,39 \cdot 10^6$ K bestimmt werden. Die Übergänge der beiden anderen Proben sind dagegen viel schmäler, und deren T_0 für hohe Temperaturen verdoppeln sich nur. RUN7.01 hat dagegen bei 130 und 300 K einen um Faktor 6 größeren Wert. Die daraus bestimmten Zustandsdichten von RUN7 liegen zwischen $8,03 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ und $5,82 \cdot 10^{23} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Die mittleren Sprungweiten in beiden Temperaturbereichen betragen 5–13 Å. Die Energiedifferenzen zwischen den *Hopping*-Sites betragen bei diesen Proben 3–8 meV bzw. 10–21 meV.

Die Proben RUN8.01, 8.02 und 8.05 haben mit $5,16 \cdot 10^2$ – $4,10 \cdot 10^3$ K nach Probensorte RUN5 die zweitniedrigsten Steigungen. Die jeweils zwei line-

ren Bereiche der $T^{-1/4}$ -Plots in Abb. 5.22 liegen einerseits alle unter 140 K, der Hochtemperaturbereich andererseits beginnt zwischen 140 K und 160 K. Entsprechend sind die Werte für R sehr gering und betragen einige wenige Ångström, die mittleren Energien der Sprünge liegen bei maximal 10 meV.

Die Ergebnisse der Auswertung für die *Hopping*-Parameter in Tab. 5.2 führen zu einer Aufteilung der Zinndioxid-Proben in zwei Gruppen. Die Proben aus RUN1, 3, 4 und 7 zeigen im Tieftemperaturbereich eine *Hopping*-Leitung, bei denen die Ladungsträger Sprünge in der Größenordnung von einigen bis zu teilweise 10 Gitterkonstanten ausführen. Die beteiligten *Hopping*-Zustände liegen meist mehr als 10 meV auseinander. Im Hochtemperaturbereich erhöhen sich die Werte für ΔW und R weiter. Die Zustandsdichten erreichen mit 10^{19} bis 10^{22} eV⁻¹cm⁻³ zwar sehr hohe Werte, die aber für schmale Störstellenbänder vertretbar sind. Für die zweite Gruppe der SnO₂-Proben bestehend aus RUN5 und RUN8 ergibt sich bei der Auswertung beider Temperaturregimes allerdings nur eine durchschnittliche Sprungweite von 4 Å. Dies würde aber eine extrem hohe Störstellendichte bedeuten, bei der in jeder Einheitszelle im Mittel ein Gitterdefekt vorhanden sein müsste. Die Aussagekraft solcher Defektabstände wie auch der Energiedifferenzen und Zustandsdichten von über 10^{24} eV⁻¹cm⁻³ muss für eine phänomenologische Deutung dieser Werte diskutiert werden. Dies geschieht in Kap. 5.6 im Kontext der noch folgenden Ergebnisse der Transportmessungen an TiO₂.

5.3.3 Einfluss von *Annealing* auf den spezifischen Widerstand von SnO₂

Ein weiterer Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der dünnen Schichten rührt von dem unterschiedlichen Oxidationsgrad der SnO₂-Proben her, der sich durch die Temperaturbehandlung ändern kann. Einerseits ist eine Verringerung der freien Ladungsträger durch eine Aufoxidation des SnO_{2- δ} und eine dadurch verursachte Widerstandserhöhung möglich. Andererseits kann auch das Gegenteil geschehen, wenn weitere Defekte durch ausgasendes O₂ entstehen. Beide gegenläufigen Prozesse sind sehr empfindlich gegenüber den Durchführungsparametern der Herstellung oder einer Nachbehandlung wie Sauerstoff-

Tabelle 5.3: Die Annealing-Parameter für die SnO₂-Schichten aus RUN8

RUN	Heizrate °C/h	Endtemperatur T °C	Dauer t h	Abkühlrate °C/h
8.05	-	-	-	-
8.07	20	120	15	10
8.08	20	150	15	10
8.09	20	180	15	10
8.10	20	210	15	10
8.11	20	240	15	10

Partialdruck oder Temperatur [31, 152, 153, 214]. Insbesondere kann eine Temperaturbehandlung aber auch zu einer intragranularen Rekristallisation führen. Dadurch können Gitterdefekte der Korngrenzen ausgeheilt werden, und somit wird das Einfangen von Ladungsträgern und das Ausbilden der Potentialbarriere vermindert. Die Rekristallisation kann aber auch zu einer Veränderung der möglichen Strompfade oder der isolierenden Inseln führen, wie sie in Kap. 2.5 beschrieben werden. Dadurch würden sowohl das Perkollationslimit als auch die räumlichen und die energetischen Abstände zwischen den *Hopping*-Zuständen beeinflusst.

Die Proben wurden in evakuierte Quarzröhrchen eingeschmolzen und dann in einem konventionellen Rohrofen erhitzt. Durch das Vakuum in den Röhrchen sollte das Austreten des Sauerstoffs begünstigt werden und somit die Anzahl der Leerstellen im SnO₂ erhöht werden. Der hohe Widerstand der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zinndioxid-Schichten sollte verringert werden, indem eine vermehrte Dotierung mit Sauerstoff-Leerstellen zu einer Erhöhung der Ladungsträgerzahl führt.

Erste Tests zeigten, dass der spezifische Widerstand der Schichten durch das *Annealing* sehr stark beeinflusst wird. Daher wurden die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen *Annealing*-Stufen mit etwa 30 K pro Stufe relativ gering gewählt. Die Schichten wurden bei den Temperaturen getempert, die in Tab. 5.3 aufgeführt sind. Neben der Endtemperatur sind dort die für die thermodynamischen Prozesse ebenfalls ausschlaggebende *Annealing*-Dauer sowie die Aufheiz- bzw. Abkühlraten aufgezeigt.

Proben der Serie RUN8 wurden nach der Herstellung einer Nachbehandlung

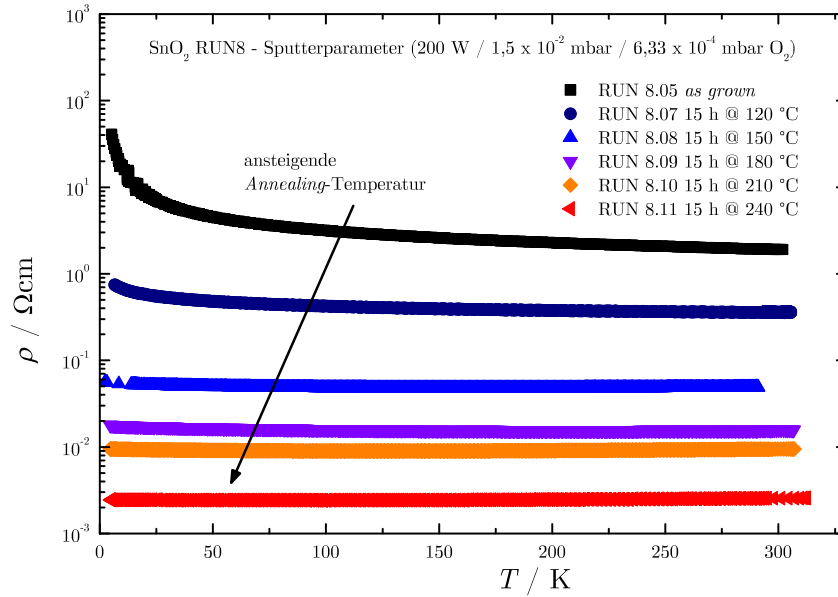


Abbildung 5.23: Spezifischer Widerstand für alle getemperten Proben RUN8. Die Proben wurden mit einer Aufheizrampe von 20 °C/h erwärmt und für 15 h bei den angegebenen Endtemperaturen ausgeheizt. Die Abkühlung geschah mit 10 °C/h.

durch *Annealing* unterzogen, um zu untersuchen, wie man den Widerstand des Materials kontrolliert beeinflussen kann. Durch die Tempervorgänge können Unregelmäßigkeiten in der gesputterten Kristallstruktur vermindert werden, indem Gitterfehler ausgeheilt werden, wodurch die Anzahl der Streuzentren verringert wird. Des Weiteren kann der Sauerstoff-Anteil in der Schicht durch den Tempervorgang verändert werden. Die Stöchiometrie kann durch den Einbau von Sauerstoff-Atomen auf Leerstellen verbessert werden oder sich durch Ausgasen des Sauerstoffs weiter von dem idealen Zinn-Sauerstoff-Verhältnis entfernen. Wird O₂ während des Temperns angeboten, werden beide Prozesse parallel erfolgen und in Abhängigkeit von Parametern wie dem Sauerstoff-Angebot, *Annealing*-Dauer, der maximalen Temperatur und der Steigung der Temperaturänderungen die Stöchiometrie einstellen.

Der Enddruck, der bei der Evakuierung der Glasröhrchen erreicht wurde, betrug in etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, es wurde kein zusätzlicher Sauerstoff angeboten. Die verwendete Steigung des Heizvorgangs betrug für alle getemperten

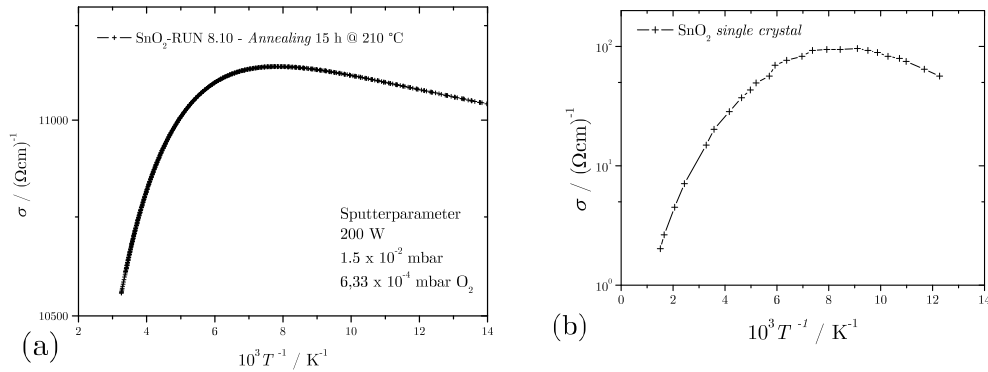


Abbildung 5.24: (a) Die Messungen an der getemperten Probe RUN8.10 zeigen ein Widerstandsminimum im Temperaturbereich bei 128 K. (b) Der Verlauf der Leitfähigkeit von Zinndioxid-Einkristalle in einer Arbeit von Fonstad und Rediker zeigt ebenfalls ein Maximum. [21].

Proben 20 °C/h beim Erhitzen. Die Abkühlung zurück auf Raumtemperatur geschah für alle Proben identisch kontrolliert mit 10 °C/h um einen linearen Temperaturverlauf zu erhalten. Die spezifischen Widerstände der verschiedenen getemperten Proben RUN8.05–8.11 sind in Abb. 5.23 gezeigt. Die Werte liegen für die sechs vermessenen Proben im Bereich zwischen $2,3 \cdot 10^{-3}$ – $4,1 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$. Insgesamt erkennt man die Tendenz, dass die Proben durch eine mehrstündige Erhitzung stark an Widerstand verlieren. In der logarithmischen Auftragung erkennt man, dass die Widerstände mit jeder Erhöhung der *Annealing*-Temperatur nahezu um den Faktor 10 verringert werden. Einzig die beiden Proben RUN8.09 und 8.10 haben ähnliche Widerstände, die sich über den gesamten Temperaturbereich nur etwa um Faktor 1,5–2,0 unterscheiden.

Da die Änderungen der Leitfähigkeit sehr groß sind, kann man davon ausgehen, dass nicht nur ein Ausheilen der Kristallstruktur geschieht, sondern gleichzeitig durch das *Annealing* im Vakuum eine massive Verschlechterung der Stöchiometrie verursacht wird. Das wiederum führt zu einer starken Vergrößerung der Ladungsträgeranzahl durch die Vermehrung von Sauerstoff-Leerstellen.

Die Proben RUN8.09–11, die bei Temperaturen von 180 °C bis 240 °C getempert wurden, zeigen darüber hinaus noch die bemerkenswerte Eigenschaft, dass die spezifische Leitfähigkeit von tiefen Temperaturen kommend ein Ma-

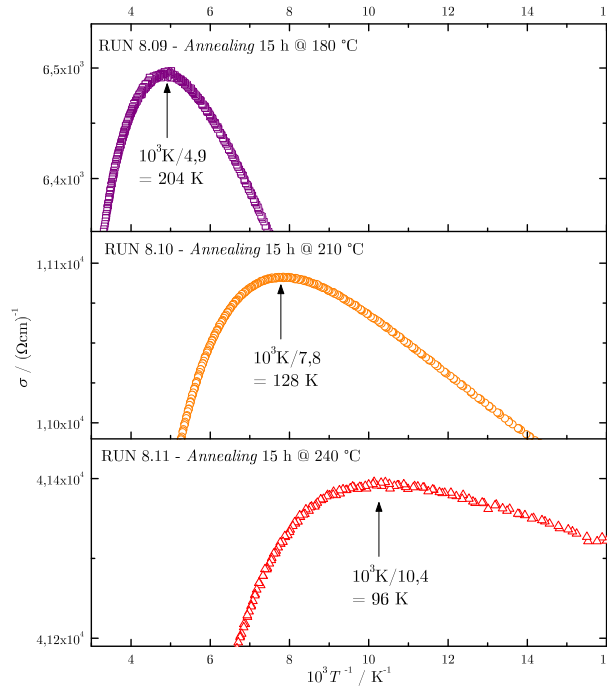


Abbildung 5.25: Die Messungen an den getemperten Proben RUN8.09–11 zeigen Leitfähigkeitsmaxima bei den Temperaturen 96 K, 128 K und 204 K.

ximum durchläuft und danach bis zum Erreichen von Raumtemperatur wieder abfällt. Bei den drei Proben sinkt die Leitfähigkeit mit der Temperatur auf Werte, die teilweise unter denen liegen, die bei tiefen Temperaturen gemessen wurden. Die Maxima der Leitfähigkeitswerte in Abb. 5.25 liegen bei den Proben RUN8.09, 10 und 11 bei 204 K, 128 K und 96 K; mit steigender *Annealing*-Temperatur sinkt die Temperatur, an der die Leitfähigkeit das Maximum durchläuft. Dieses Leitfähigkeitsmaximum wurde auch an Zinndioxid-Einkristallen von Fonstad und Rediker gemessen, in deren Proben Ladungsträgerzahlen zwischen $2,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $1,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet wurden [21]. In Abb. 5.24 sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Probe RUN8.10 und eine der Messungen von Fonstad *et al.* als Funktion von $10^3/T$ im Vergleich gezeigt. Die Ergebnisse ihrer Messungen zeigen ein Leitfähigkeitsmaximum bei etwa $10^3 \text{ K}/8,5=115 \text{ K}$; in der gezeigten Abbildung ist die Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur zu sehen. Da die drei Proben aus RUN8 sehr unter-

schiedliche Absolutwerte der spezifischen Widerstände und somit auch Leitfähigkeiten zeigen, sind die Messkurven in jeweils einem eigenen Diagramm in Abb. 5.25 aufgetragen.

5.4 Magnetische Dotierung von TiO_2

5.4.1 Ionenimplantation mit Übergangsmetallionen

Um die TiO_2 -Schichten mit dem Übergangsmetall Eisen zu dotieren, wurde die Methode der Ionenimplantation gewählt. Dabei werden die ionisierten Atome des Dotierungsmaterials in einem elektrischen Potential auf hohe Energien beschleunigt und auf das zu dotierende Material geschossen. Bei Dotierungsmethoden wie Diffusionsverfahren, Co-Deposition während des Wachstums oder Einlegieren der Dotierungsatome sind die Substrattemperatur, die Wachstumsgeschwindigkeit und die Löslichkeit des Elements im Wirtsmaterial bestimmend oder gar begrenzend für den Dotierungsprozess. Die nachträgliche Dotierung hat den Vorteil, dass unerwünschte Effekte wie Clusterbildung oder das Limit der chemischen Löslichkeit gut kontrolliert oder sogar umgangen werden können. Die Konzentrationen 3, 5, 7 at.%, die in dieser Arbeit in das TiO_2 implantiert wurden, liegen in einem Bereich, den andere Arbeiten auch mit einer Dotierung während des Wachstums erreichten [41, 68, 198, 215–220]. Problematisch bei Methoden wie MOVPE, MBE oder der Sputter-Co-Deposition ist, dass dabei die Entstehung von ferromagnetischen Metallclustern während des Wachstums auftreten kann.

In den Materialsystemen der verdünnten magnetischen Halbleiter soll quasi-intrinsischer Magnetismus durch die zusätzliche Metallatommatrix erzeugt werden, der eine Fernordnung vorweist, die beispielsweise durch die Spins freier Ladungsträger vermittelt wird. Metallische Cluster mit einem Durchmesser von mehr als 1 nm konnten zuvor in einer Arbeit an derselben Anlage bei der Implantation von Kobalt in SnO_2 erfolgreich verhindert werden [66, 97]. Darüber hinaus bietet die Ionenimplantation ein hohes Maß an Homogenität und Reproduzierbarkeit der Dotierung, und durch die fehlende Notwendigkeit einer aufwändigen Probenpräparation ist dieses Verfahren schnell und einfach. Im

Vergleich zu anderen Verfahren ist die thermische Belastung der Materialien gering, da der einzige Wärmeeintrag durch die beschleunigten Ionen geschieht und gleichzeitig diese Wärme über die metallische Apparatur gut abgeleitet werden kann.

Neben diesen Vorteilen ergeben sich durch die hohen Teilchenenergien der eingeschossenen Dotierungionen aber auch starke Zerstörungen sowohl an den Einschlagstellen an der Oberfläche des Targets als auch entlang der Einschusskanäle. Die polykristalline Kristallstruktur der TiO_2 -Schichten kann lokal gestört werden, da die Energie der Ionen zum Teil durch elastische Stöße an die Targetatome abgegeben wird und die Gitteratome dadurch auf falsche Atomplätze oder auf Zwischengitterplätze gedrängt werden können. Da die elektronischen Eigenschaften des Halbleitermaterials maßgeblich von der periodischen Gitterstruktur und der daraus resultierenden Bandstruktur bestimmt werden, muss das Maß der Gitterzerstörung durch die Implantation beachtet werden. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen im folgenden Kap. 5.5 werden zu dem Schluss führen, dass die vermehrten Streuzentren den elektrischen Transport nicht dominieren.

Die verschiedenen Stoßprozesse, die bei einem hochenergetischen Einschuss von Atomen in einen Festkörper auftreten, wurden von Bohr und Rutherford mit klassischen Modellen beschrieben [221–223]. Die Arbeiten von Bohr zu Energieverlustlänge, Eindringtiefe und räumlicher Verteilung schneller Teilchen beinhalten allerdings nur die Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen des Targets. Eine genauere, quantenmechanische Beschreibung gibt es von Bethe und Bloch [224–226]. Von den elastischen und inelastischen Stößen der Implantationsionen mit den Elektronen des Targets haben die letzteren den größeren Anteil am Energieübertrag, der zur Abbremsung der schnellen Teilchen führt. Bei diesen Stößen werden die getroffenen Atome angeregt oder sogar ionisiert. Die Wechselwirkung der schnellen Teilchen mit den Elektronenhüllen des Targets kann als ein Ion betrachtet werden, das auf ein gemittelttes, freies Elektronengas trifft [227, 228]. Die Änderung der Impulsrichtung bleibt dabei allerdings gering. Sie wird hauptsächlich durch die elastischen Stöße der Ionen mit den Kernen der Targetatome verursacht. Die viel selteneren inelastischen Kernstöße resultieren in Bremsstrahlung, Kernanregungen

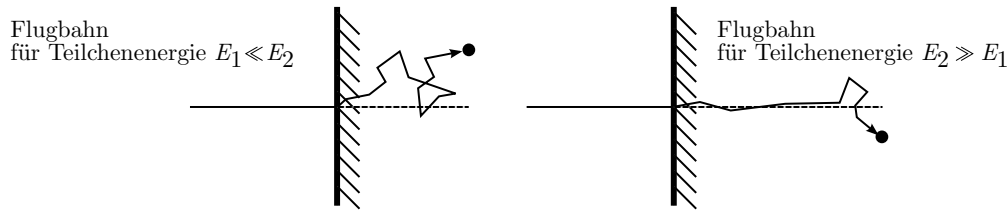


Abbildung 5.26: Vergleichende Skizze zweier Flugbahnen für kleine bzw. große Teilchenenergien. Elektronische und nukleare Streuung sind bei kleinen Energien $E_1 \ll E_2$ gleich groß; das Teilchen erfährt eine große Ablenkung von der Einschussachse. Bei hohen Energien erfährt das Ion zunächst hauptsächlich die elektronische Bremswirkung und dringt somit viel tiefer in das Target ein, bevor die Kernstöße häufiger werden.

oder in Kernreaktionen. Die Bremswirkung wird sowohl von der Dichte und Ordnungszahl des Zielmaterials bestimmt als auch von der kinetischen Energie und der Masse der beschleunigten Teilchen. In dem für die Ionenimplantation üblichen Energiebereich unterhalb von Megaelektronenvolt überwiegt die elektronische Bremswirkung über einen weiten Bereich. Nur für kleine Teilchenenergien ist die nukleare Streuung der primäre Bremsseffekt und führt zu starker Ablenkung von der Einschussachse. Wie in Abb. 5.26 skizziert werden Ionen mit kleinen Energien direkt nach Eintritt in das Target hauptsächlich an den Kernen gestreut, während diejenigen mit hohen Energien weiter in das Material vordringen und nur von der elektronischen Bremswirkung verlangsamt werden. Erst nachdem die Energie durch die elektronische Streuung genügend abgesenkt ist, erhöht sich die Streurate der Gitteratomkerne, dadurch häufen sich die Kernstreuungen und die Abweichungen von der Einschussbahn werden größer. Zur theoretischen Voraussage der Eindringtiefe und der Streuungsmuster wird nach Ziegler *et al.* innerhalb der Biersack-Ziegler-Littmark-Theorie (BZL) eine gemittelte Elektronenverteilung im Festkörper angenommen, die als *Universal Potential* bezeichnet wird [229].

Die vereinfachende Annahme eines amorphen Festkörpers, um die Ionenverteilung anzunähern, führt aber dann zu großen Abweichungen, wenn das schnelle Ion in dem realen Kristallgitter einer einkristallinen Probe entlang einer niedrig indizierten Ebene eingeschossen wird. Dadurch folgt das Teilchen

einem Tunnel mit geringerer Bremswirkung zwischen den Atomrümpfen, wodurch es viel weiter in den Festkörper eindringt. Dieser *Channeling* genannte Effekt wird von der in dieser Arbeit verwendeten Simulationssoftware SRIM nicht berechnet.

5.4.2 SRIM - Simulation der Ionenimplantation

Die Ionenverteilung in der Halbleiterschicht wurde mit der SRIM 2008-Software simuliert. Dieses Programm wurde von Ziegler und Biersack Anfang der 80er Jahre programmiert und wird bis heute vom ersten Autor laufend aktualisiert [230]. Das Akronym, das den Softwarenamen bildet, leitet sich aus *Stopping and Range of Ions in Matter* ab. Die Simulation berechnet die Ionenkollisionen mit einer Monte-Carlo-Methode, die eine *Binary Collision Approximation* (BCA) ansetzt. Annahmen für diese Zwei-Teilchen-Kollision sind zum einen, dass nur elastische Stöße ohne Energieübertragung zwischen eingeschossenen Ionen und den Gitterionen stattfinden, zum anderen verlieren die Ionen ihre kinetische Energie nur während des Flugs zwischen den Kollisionen durch Wechselwirkung mit der elektronischen Potentialverteilung. Die Ionenflugbahn wird dabei zwischen den Ion-Ion-Stößen als geradlinig angenommen. Des Weiteren wird die Zeit, die während des Stoßes vergeht, vernachlässigt. Gestoßene Gitterionen können bei einer Energieübertragung, die größer als die *Displacement Energy* ist, von ihren Gitterplätzen gedrängt werden. Dann können sie auch im weiteren Verlauf andere bereits implantierte Ionen treffen und deren Endpositionen noch verändern. Um den Einfluss dieser sekundären Stöße auf das Implantationsprofil zu bestimmen, kann die Simulation im *Full Cascade Mode* durchgeführt werden; dabei wird auch der zeitliche Ablauf der Stöße und deren mögliche gegenseitige Beeinflussung betrachtet.

Eine wichtige Einschränkung des Programms ist, dass das Targetmaterial als amorpher Festkörper mit einer homogenen Verteilung der Gitteratome modelliert wird. Alle Effekte wie das *Channeling*, die durch eine Kristallordnung verursacht werden und die Bestimmung der Ionenendposition verfälschen können, werden von SRIM2008 nicht berücksichtigt. Dem Programm wurden für die zu simulierende Implantation die Parameter des Targetmaterials, die der

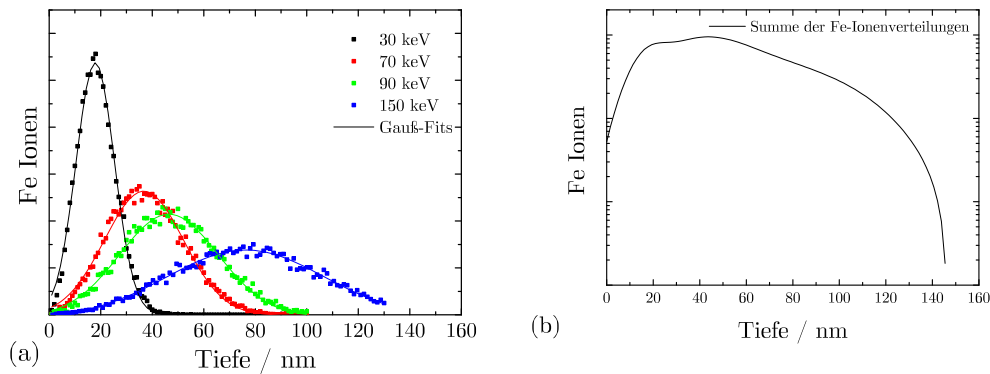


Abbildung 5.27: (a) Die Simulation der Implantation mit vier verschiedenen Beschleunigungsenergien ergeben die Ionenverteilung in Gauß-Profilen. (b) Die Verteilungen sollen unterschiedlich gewichtet und addiert eine möglichst homogene Dotierung ergeben. Die Gesamtzahl der Ionen ergibt sich aus der Gewichtung: $N_{\text{Ges}} = 0,7 \cdot N_{30 \text{ keV}} + 1,5 \cdot N_{60 \text{ keV}} + 1,8 \cdot N_{90 \text{ keV}} + 2,8 \cdot N_{150 \text{ keV}}$

einfliegenden Ionen und die gewünschte Anzahl der Ionen übergeben. Dazu gehören die Summenformel, die Atommassen und die spezifische Dichte des Targetmaterials. Außerdem werden die Masse der Ionen, deren kinetische Energie und die Inklination der Einschussachse, mit der die beschleunigten Teilchen auf das Ziel treffen, gesetzt.

Die Ergebnisse der Computersimulation erreichen laut den Angaben des Programmautors mittlerweile eine sehr hohe Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Ionenverteilungen. Wenn man eine Fehlertoleranz von 10 % für die berechneten Ergebnisse einer Helium-Implantation annimmt, erhält man eine 89 %-ige Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Die Berechnungen für die Fe-Implantation in die TiO_2 -Schichten ergaben die in Abb. 5.27(a) gezeigten Gauß-förmigen Tiefenprofile für die vier verschiedenen Implantationsenergien 30 keV, 70 keV, 90 keV und 150 keV. Um eine möglichst homogene Ionenverteilung in der dünnen Schicht zu erhalten wurden diese vier Profile unterschiedlich gewichtet und addiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.27(b) dargestellt. Direkt unter der Schichtoberfläche findet man eine etwa 10–20 nm dicke Verarmungszone, danach fällt die simulierte Verteilung erst ab einer Tiefe von 120–140 nm ab.

Testsimulationen zeigten, dass die Unterschiede zwischen den Berechnungen

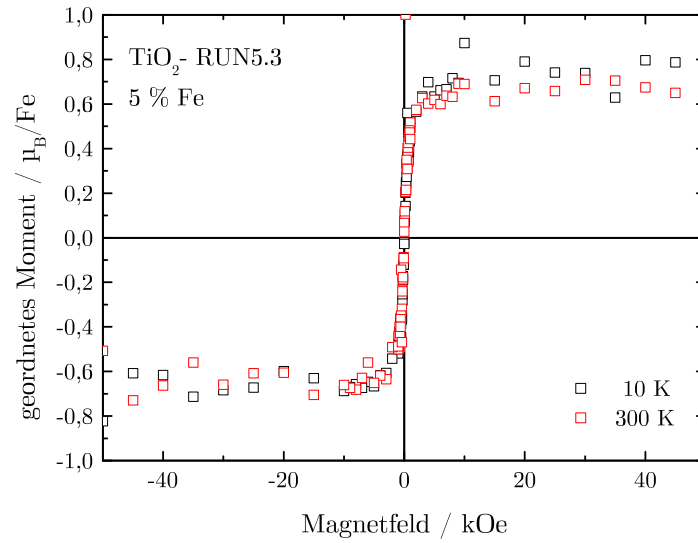


Abbildung 5.28: Magnetisierungsmessung der Probe RUN5.03 TiO₂:Fe(5 %) für 10 K und 300 K. Das Sättigungsmoment erreicht für beide Temperaturen etwa $0,7 \mu_B/\text{Fe}$ -Ion.

im *Full Cascade Mode* und dem ohne diese Erweiterung bestimmten Ergebnis gering genug sind, um nur letztere für die Modellierung der Ionenverteilung zu benutzen. Wenn jedoch vier verschiedene Ionenkonzentrationen mit unterschiedlichen Einschussenergien nacheinander implantiert werden, ist möglicherweise eine gegenseitige Beeinflussung der Implantationen im realen System nicht zu vernachlässigen. Bereits implantierte Fe-Ionen können durch die folgenden Ionendosen von ihren vorherigen Endpositionen verdrängt werden oder sie werden in einem quasi implantationsübergreifenden Sekundärprozess von wandernden Targetatomen erneut gestoßen.

5.4.3 Magnetisierungsmessungen an TiO₂:Fe

Die Messung der Magnetisierung der Fe-dotierten Titandioxid-Schichten mit dem SQUID-Magnetometer ergab bei den mit 5 % Eisen dotierten Proben von RUN1 und RUN5 die größten geordneten Momente pro Metallatom. Die Abb. 5.28 zeigt die Sättigung des magnetischen Moments von RUN5.03 bei einem Wert von $0,7 \mu_B/\text{Fe}$ sowohl bei 10 K als auch bei der Temperatur von

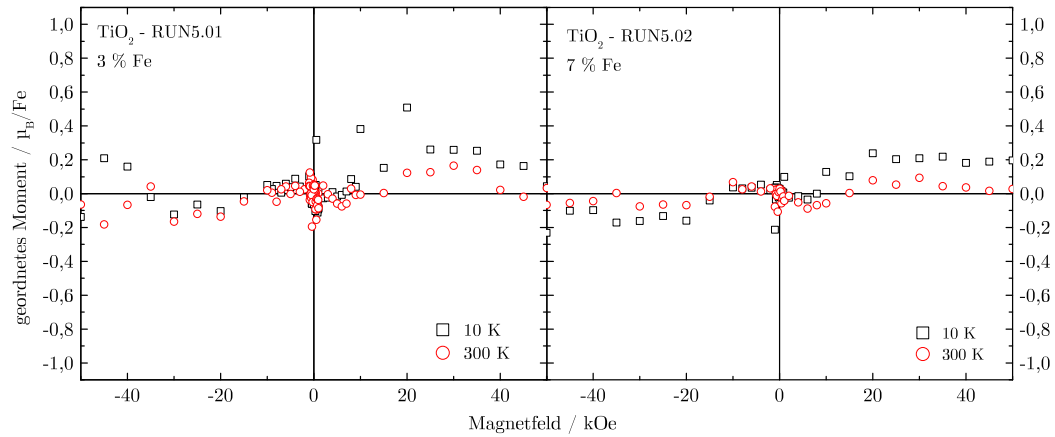


Abbildung 5.29: Magnetisierungsmessung der Proben aus RUN5 mit 3 % und 7 % Fe bei 10 K und 300 K.

300 K. Letzteres deutet auf eine thermisch sehr stabile magnetische Ordnung hin, die bei der Temperaturerhöhung um mehr als eine Größenordnung noch keinen Hinweis auf das Erreichen der Ordnungstemperatur gibt. Diese Werte sind vergleichbar mit den Ergebnissen in einer Arbeit von Kim *et al.*, in der ebenfalls Ordnungsmomente zwischen $0,6$ und $0,8 \mu_B/\text{Fe}$ bestimmt wurden [231]. Allerdings betrug die Dotierungskonzentration nur 1 % Eisen-Ionen, und die Proben wurden in der Arbeit mit einem Schmelzverfahren hergestellt, welches die Fe-Clusterbildung begünstigt. Auch die gemessenen Momente mit Werten von über $2 \mu_B/\text{Fe}$ in einer Arbeit von Wang *et al.* werden sehr wahrscheinlich durch Eisen-Cluster verursacht, die bei der *in situ*-Dotierung während der PLD-Herstellung entstehen können [232].

Ob die Messkurven der RUN5-Proben eine, wenn auch sehr schmale, ferromagnetische Hysterese zeigen, kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht bestimmt werden. Auf die Problematik der Messgenauigkeit wird bei der Beschreibung der Messmethode im Kap. 4.4 hingewiesen. Die Abb. 5.29 zeigt die Magnetisierungsmessungen der Proben RUN5.01 und RUN5.02 bei 10 K und 300 K. Die Messungen der 3- und 7 % dotierten Schichten aus RUN5 ergeben keine eindeutigen Sättigungsmagnetisierungen und zeigen auch keine typischen Hystereseverläufe. In der Verringerung des geordneten Moments von Probe RUN5.02 nach der Temperaturerhöhung von 10 K auf 300 K kann trotz der

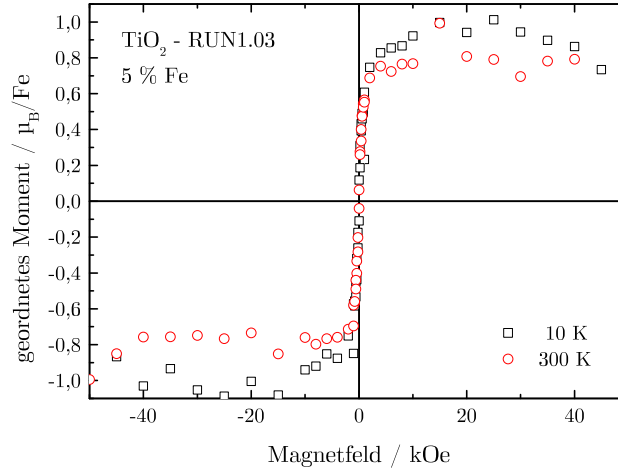


Abbildung 5.30: Magnetisierungsmessung der Probe RUN1.03 TiO₂:Fe(5 %) für 10 K und 300 K. Das Sättigungsmoment erreicht für 10 K etwa 0,9 μ_B/Fe -Ion und für 300 K nur 0,7 μ_B/Fe .

starken Streuung eine Absenkung der Magnetisierung gesehen werden.

Die Messung der Proben mit 5 % Fe-Ionen aus RUN1, die in Abb. 5.30 zu sehen sind, zeigen ein zu RUN5.03 ähnliches Verhalten mit sehr steilen Magnetisierungskurven, die oberhalb von 20 kOe sättigen. Die maximalen Momente, die bei tiefen Temperaturen bei 10 K erreicht werden, betragen etwa 0,9 μ_B/Ion und sinken für hohe Temperaturen auf etwa 0,7 μ_B/Ion . Die Dotierung mit 3 % und 7 % Fe der RUN1-Proben hat keine ferromagnetischen Hysteresen ergeben. Die Ergebnisse der Messungen in Abb. 5.31 zeigen für die kleinere Dotierungskonzentration keine Hinweise auf eine magnetische Ordnung. Die Ordnungsmomente für die 7 %-ige Dotierung zeigen eine ähnliche Verringerung wie die von RUN5.02 in Abb. 5.29.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ausbildung eines geordneten magnetischen Moments im Titandioxid sehr empfindlich von den Herstellungsparameter abhängt. Anders als die hier gezeigten Probensorten RUN1 und RUN5 konnten in den Proben aus RUN4 und RUN6 nach der Implantation von Eisen keine Sättigungsmagnetisierungen in der Größenordnung 1 μ_B gefunden werden. Einige

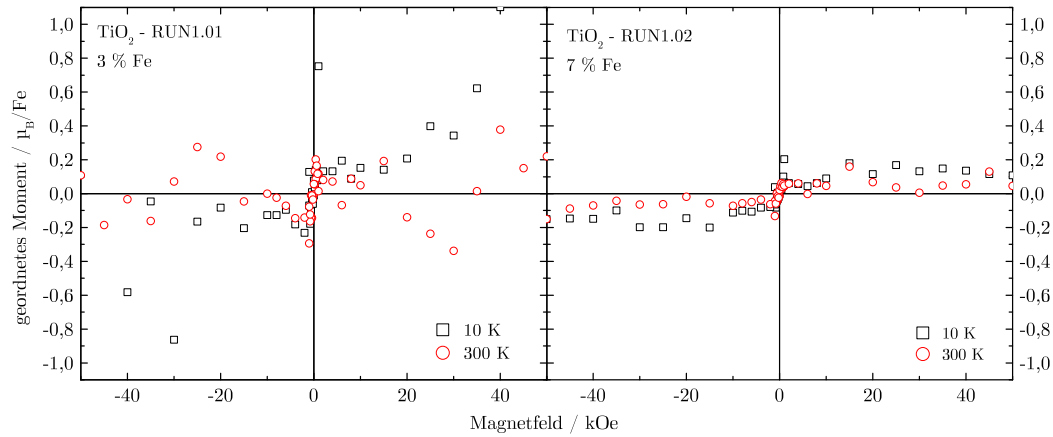


Abbildung 5.31: Magnetisierungsmessung der Proben RUN1.01 und RUN1.02 mit 3 % und 7 % Fe bei 10 K und 300 K.

Proben zeigten bei tiefen Temperaturen zwar eine Sättigung der geordneten Momente von etwa $0,1 - 0,2 \mu_B$, aber es gab keine Hinweise auf eine ferromagnetische Hysterese. Abhängig von den Aufdampfbedingungen kam es bei den hier untersuchten TiO_2 -Schichten durch die zusätzliche Eisen-Dotierung einerseits zu einer ferromagnetischen Ordnung, andererseits bildete sich bei gleicher Dotierungskonzentration nahezu kein geordnetes Moment. Die wesentlichen Größen, die bei der Herstellung variierten, sind der Sauerstoff-Partialdruck, der Enddruck des Vakuums in der Wachstumskammer und die Temperatur, mit der das TiO_2 -Substrat verdampft wurde. Der Sauerstoff-Anteil hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Grad der Stöchiometrie der TiO_2 -Schicht und damit auf die Konzentration von Gitterleerstellen. Deren Verteilung im Festkörperlattice kann die Entstehung der Störstellenbänder und einer Ausbildung von magnetischer Kopplung der Metallionen bestimmen, wie sie im Kap. 2.2 zum d^0 -Magnetismus beschrieben werden. Auch der Enddruck und die Verdampfungstemperatur bei der Herstellung wirken sich auf die Kristallmorphologie aus, da die Restatome im Vakuum und die thermische Energie der kondensierenden TiO_2 -Moleküle die Wachstumsgeschwindigkeit, die Kristallisation und die Ordnung beeinflussen.

Darüber hinaus führt die nachträgliche Dotierung durch hochenergetische Ionenimplantation von Metallionen zu weiterer Unordnung und Gitterfehlern.

Tabelle 5.4: Fe-Konzentrationen der dotierten TiO₂-Proben

TiO ₂ -Sorte	RUN1			RUN4			RUN5			RUN6		
Probe	01	03	02	01	03	02	01	03	02	01	03	02
Fe / at. %	3	5	7	3	5	7	3	5	7	3	5	7

Auch die Metallionenabstände zueinander sind ausschlaggebend, die im Wesentlichen durch die Dotierungskonzentration bestimmt werden, oder auch den Grad der Unordnung und die Kristallinität bzw. Amorphizität des oxidischen Wirtsgitters. Die Vermittlung des magnetischen Moments muss über die großen Abstände zwischen den magnetischen Ionen im Wirtsgitter geschehen. Dies kann durch eine Wechselwirkung über die Spins freier Ladungsträger oder über magnetische Polaronen, welche die magnetischen Ionen der Umgebung magnetisch polarisieren, ermöglicht werden [52,53]. Somit ergibt sich hier die Wechselwirkung des elektrischen Transports und der Magnetisierung. Die räumliche Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion der teilweise delokalisierten Ladungsträger, die den *Hopping*-Transport erlauben, entscheidet, ob die Momente der einzelnen Metallionen über spinpolarisierte Ladungsträger koppeln [74].

Die gefundene *Hopping*-Leitung, die sowohl in den undotierten als auch in den metalledotierten Proben vorkommt, zeigt das Vorhandensein von lokalisierten Zuständen tief in der Bandlücke in der Nähe der Fermi-Energie und deutet auch auf Störstellenbänder hin. Aber die Voraussetzungen für ferromagnetische Kopplung sind nicht in jedem Fall gegeben, vielmehr ist die magnetische Fernordnung die Ausnahme in den hier untersuchten dünnen TiO₂-Schichten.

5.5 Elektrischer Transport in TiO₂-Schichten

5.5.1 Spezifischer Widerstand thermisch aufgedampfter TiO₂-Schichten

Die Messungen des spezifischen Widerstands der reinen und der Fe-dotierten TiO₂-Schichten wurden ebenso wie die Untersuchungen an den Zinndioxid-Schichten in Kap. 5.3 im Temperaturbereich zwischen 5 K und etwas über 300 K hinaus ausgewertet. Es wurden je drei Probenstücke aus den RUN1, 4, 5 und 6 untersucht. Die Herstellungsparameter sind in Tab. 3.3 auf S. 47 aufgeführt. Die Referenzproben wurden bei der Implantation mit 3 % Fe versetzt, die zwei anderen Probenstücke erhielten die höheren Dotierungskonzentrationen 5 % und 7 %. Die einzelnen Proben sind in Tab. 5.4 mit der jeweiligen Fe-Konzentration aufgelistet. Die spezifischen Widerstände der Probenstücke RUN1.01, 4.01, 5.01 und 6.01 wurden zunächst undotiert vermessen und dienen als Referenzwerte für die Ergebnisse der Eisen-implantierten Proben.

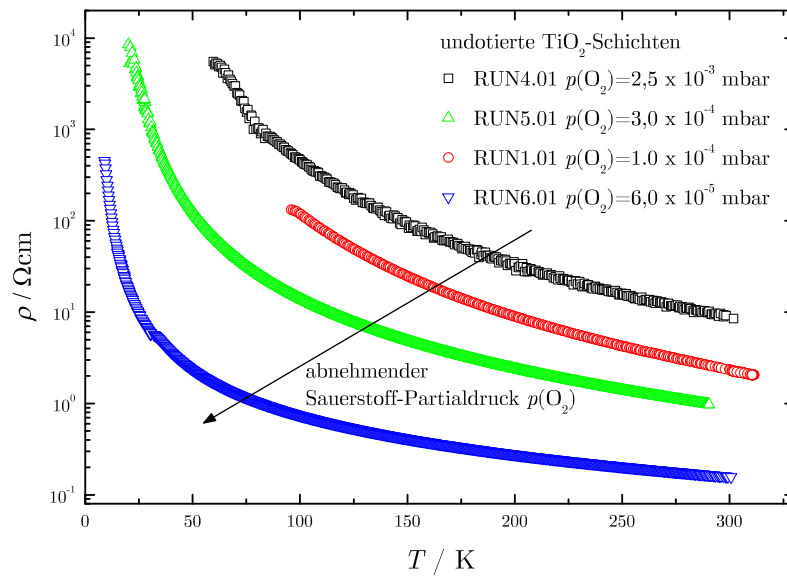


Abbildung 5.32: Spezifischer Widerstand der undotierten TiO₂-Proben RUN1.01, 4.01, 5.01 und 6.01 die bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgedampft wurden. Die Fe-Konzentrationen von 3–5 % erhöhen den Widerstand um etwa zwei Größenordnungen. Die dotierten Proben zeigten nur oberhalb von 160 K auswertbare Ergebnisse.

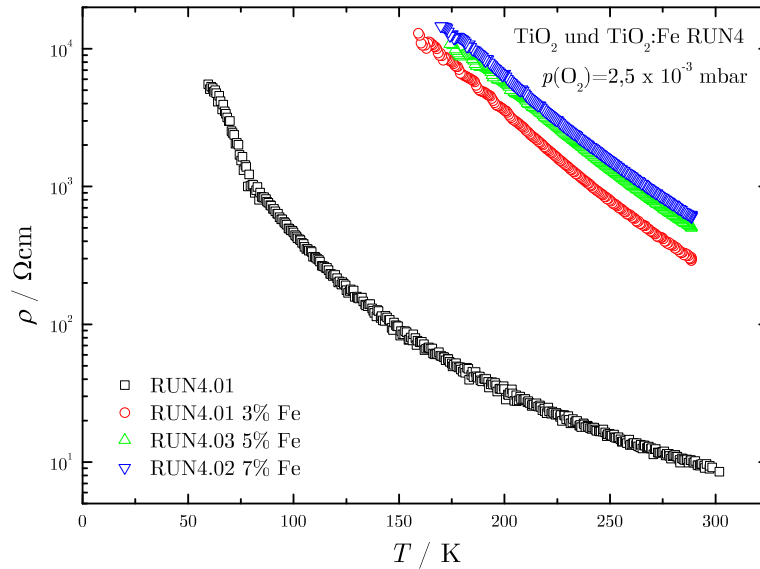


Abbildung 5.33: Spezifischer Widerstand für die Proben TiO₂ RUN4.01, 02, 03, die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgedampft wurden. Nach [70].

In Abb. 5.32 sind die spezifischen Widerstände der undotierten TiO₂-Proben RUN1.01, 4.01, 5.01 und 6.01 gezeigt. Die Widerstände der bei verschiedenen Sauerstoff-Drücken thermisch aufgedampften dünnen Schichten liegen im Bereich von $1,6 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ bis $7,9 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Die Proben RUN5.01 und 6.01 ließen sich bis zu Temperaturen von etwa 9 und 21 K vermessen. Die Proben RUN1.01 und 4.01 ergaben unter 95 K bzw. 80 K stark verrauschte Messsignale. Insbesondere zeigen die Werte von RUN4.01 ein Rauschen, das auch nach einer Neukontaktierung und erneuten Messung bestehen blieb. Die Widerstände zeigen keine strikte Systematik der Widerstandsabhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration während der Herstellung. Tendenziell zeigt sich eine Verringerung der Leitfähigkeit mit der vermehrten Zugabe von Sauerstoff bei der Schichtherstellung, was auf eine geringere Anzahl von Sauerstoff-Fehlstellen in den hochohmigen Proben hinweist.

Die Messreihen werden in diesem Abschnitt in der Reihenfolge ihres spezifischen Widerstands gemäß der Abb. 5.32 von hohen zu niedrigen Werten beschrieben.

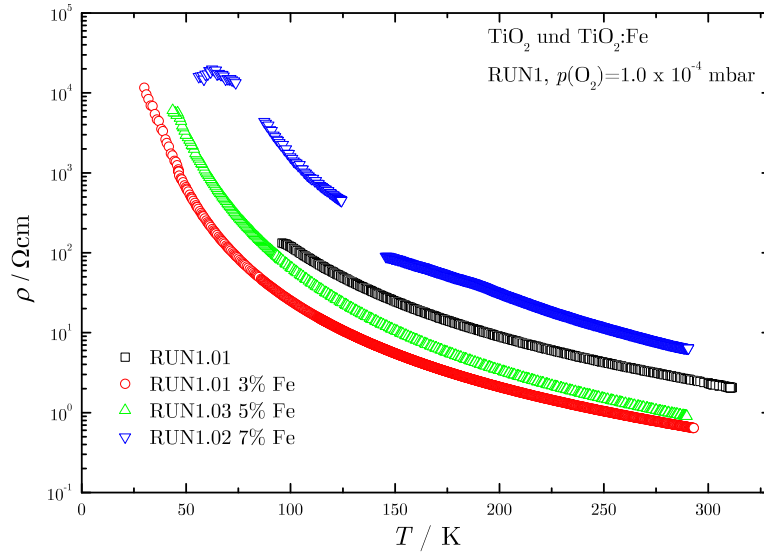


Abbildung 5.34: Spezifischer Widerstand für die Proben TiO₂ RUN1.01, 02, 03, die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aufgedampft wurden. Nach [70].

Die Messungen der undotierten Probe RUN4.01 zeigt in Abb. 5.33 einen spezifischen Widerstand zwischen $0,8 \Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur und $6 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ bei Temperaturen von etwa 55 K; bei Temperaturen darunter ergaben sich keine reproduzierbaren Werte. Durch die Dotierung dieser Probe mit 3 % Fe steigt der Widerstand um fast zwei Größenordnungen an, beträgt bei 300 K etwa $1,5 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ und steigt beim Abkühlen bis auf über $10^4 \Omega\text{cm}$ bei 160 K. Bei RUN4.03 liegen die Werte für den Widerstand wiederum etwas höher als bei der 3 %-igen Probe, bleiben aber in derselben Größenordnung. Die Dotierung mit 7 % Eisen führt zu der geringsten Leitfähigkeit aller RUN4-Proben mit spezifischen Widerständen, die geringfügig über denen der 5 %-Probe liegen.

Die Abb. 5.34 zeigt die Ergebnisse der reinen Titandioxid-Probe RUN1.01; diese ließ sich nur zwischen 310 K und 90 K vermessen und erfuhr dabei eine Verringerung der Leitfähigkeit um den Faktor 100. Temperaturen unterhalb von 90 K ließen sich auch nach wiederholter Neukontaktierung nicht vermessen. Nach der anschließenden Fe-Implantation sinkt der spezifische Widerstand im Gegensatz zu den anderen Probensorten, wenn auch nur um ungefähr Faktor vier über den oben genannten gesamten Messbereich der undotierten Probe

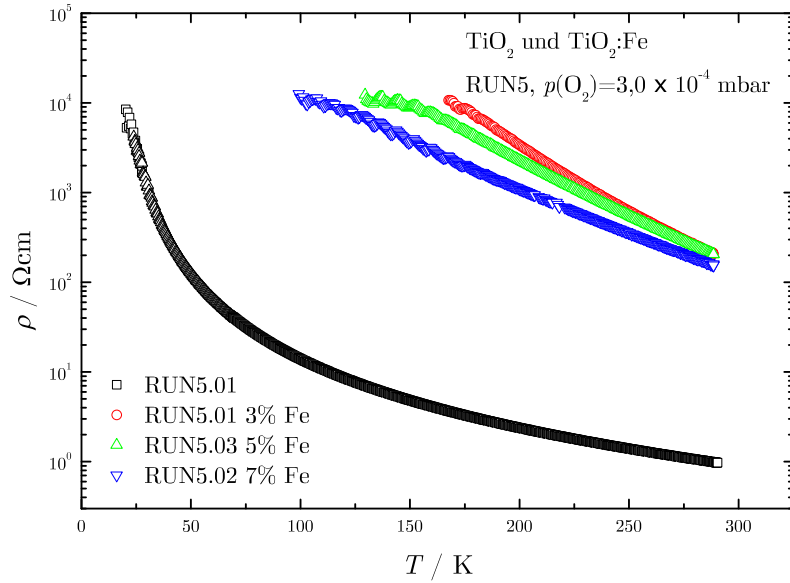


Abbildung 5.35: Spezifischer Widerstand für die Proben TiO₂ RUN5.01, 02, 03, die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $3,0 \cdot 10^{-4}$ mbar aufgedampft wurden. Nach [70].

RUN1.01. Mit höheren Fe-Konzentrationen zeigt die Probensorte RUN1 wie die Proben aus RUN4 einen dotierungsabhängigen Anstieg des spezifischen Widerstands. Dabei ist die Widerstandsänderung zwischen den Dotierungsstufen 3 % und 5 % mit einer Erhöhung von ρ um höchstens Faktor 5 weitaus geringer als bei den Konzentrationen 5 % und 7 %, bei denen der Widerstand bei tiefen Temperaturen unter 100 K bis zu 40-fach größer wird.

Die Untersuchung des Widerstands der RUN5-Proben fand zwischen 20 K und 290 K statt und ergeben die Verläufe, die in Abb. 5.35 gezeigt sind. Die nicht dotierte Probe ändert durch die Absenkung der Temperatur ihren Widerstand von etwa $9,7 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$ auf $8,5 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$. Durch die Dotierung verringert sich die Leitfähigkeit aller drei Proben RUN5.01, 02 und 03 um etwa zwei Größenordnungen bei 290 K. Die Schichten mit den Fe-Konzentrationen 3, 5 und 7 % konnten außerdem nur hinunter bis zu 165 K, 130 K und 100 K gemessen werden.

Die Ergebnisse der Messungen in Abb. 5.36 der undotierten Probe RUN6.01 zeigen einen Widerstand bei Raumtemperatur von $1,8 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$, der mit sin-

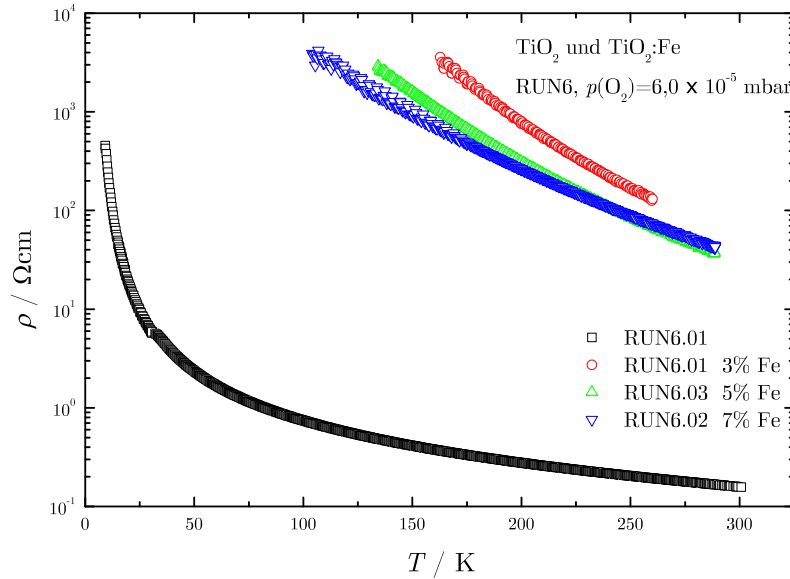


Abbildung 5.36: Spezifischer Widerstand für die Proben TiO₂ RUN6.01, 02, 03, die bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $6,0 \cdot 10^{-5}$ mbar aufgedampft wurden. Nach [70].

kender Temperatur bis auf $5 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ bei etwa 5 K ansteigt. Nach der Dotierung derselben Probe RUN6.01 mit 3 % Fe steigt der Widerstand um beinahe 3 Größenordnungen auf $1,2 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ bei 260 K bzw. auf $2,5 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ bei 160 K. Anders als bei den RUN4-Proben wird durch eine höhere Konzentration von Metallionen aber kein weiterer Widerstandsanstieg bei den 5- und 7%-igen Proben erreicht. Die Werte fallen auf etwa $30\text{--}40 \Omega\text{cm}$ bei 290 K für die beiden Proben RUN6.03 und RUN6.02, bei 130 K wurden für die 5 %-Probe $3 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ gemessen; die 7 %-Probe erreicht $4 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}$ bei 105 K. Der Vergleich der Widerstände der Eisen-versetzten TiO₂-Schichten zeigt hier ähnlich wie die Proben aus RUN5, aber anders als bei RUN1 und RUN4, die Tendenz, dass mit steigender Dotierungskonzentration der Widerstand kleiner wird.

Insgesamt zeigen die Messungen an den reinen und dotierten TiO₂-Schichten, dass durch eine Dotierung mit dem Übergangsmetall Eisen der Widerstand der Proben stark beeinflusst wird. Die spezifischen Widerstände werden um mehrere Größenordnungen erhöht; einzig bei der Probesorte RUN1 ändert sich der Widerstand nur geringfügig im Vergleich zu den anderen Proben-

ten durch die Implantation. Die Änderungen betragen zwischen Faktor 3 bei RUN1 und einer Erhöhung um maximal das 200-fache bei Proben aus RUN6. RUN4 liegt mit einer etwa 30- bis 60-fachen Änderung bei verschiedenen Fe-Konzentrationen innerhalb dieser Grenzen, ebenso die Widerstandserhöhung durch Dotierung von RUN5 um den Faktor 100.

An der Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration ist auffällig, dass zwei verschiedene Tendenzen zu finden sind: einerseits führt bei den Probensorten RUN1 und RUN4 eine Erhöhung der Fe-Konzentration zu einem weiteren Anstieg des spezifischen Widerstands, andererseits sinkt diese Messgröße bei RUN5 und RUN6. Bei den beiden letztgenannten Schichtsorten erreichen die mit 3 % Eisen dotierten Proben maximale Widerstände, eine höhere Dotierung senkt diesen Wert ab.

Die Titandioxid-Schichten zeigen eine große Empfindlichkeit gegenüber der Dotierung des Halbleitermaterials mit Fe-Ionen. Die Veränderungen der spezifischen Widerstände betragen bei fast allen unterschiedlichen Schichtsorten mehr als eine Größenordnung. Diese massiven Einflüsse der Implantation auf die elektrische Leitfähigkeit können nur durch Verringerung der an der *Hopping*-Leitung beteiligten Ladungsträgerzahl oder der Beweglichkeit durch vermehrte Streuung an zusätzlichen implantationsbedingten Gitterdefekten erklärt werden. Letzteres kann aber keinen dominanten Einfluss haben, da man aufgrund der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands bereits beim undotierten TiO_2 von einem stark gestörten Kristallsystem ausgehen muss. Der Leitungsprozess wird bereits durch die tiefen Störstellenniveaus getragen. Die nachfolgende Beschreibung der Leitfähigkeit als *Hopping*-Leitung analog zu den Zinndioxid-Schichten in Kap. 5.3.2 zeigt eine hohe Konzentration von verschiedenen Gitterdefekten. Die Ladungsträgerzahl oder die Wahrscheinlichkeiten der Sprungprozesse muss also durch die Dotierung stark gesenkt werden. Dies kann durch eine Ladungsträgerkompensation durch die eingebrachten Fe-Ionen verursacht werden [66, 70, 97]. Die zusätzlichen Metallionen können auf unterschiedlichen Substitutions- oder Zwischengitterplätzen durch freie Bindungen freie Ladungsträger einfangen oder die Beschaffenheit der Störstellenzustände ändern.

5.5.2 *Variable Range Hopping* in TiO_2

Die spezifischen Widerstände der TiO_2 -Schichten zeigen ebenso wie die Ergebnisse der Untersuchungen an Zinndioxid in Kap. 5.3.2 eine Temperaturabhängigkeit, die mit dem Modell thermisch angeregter Leitungsbandzustände nicht zu erklären ist. Wie im SnO_2 verhindert beim Titandioxid die halbleiterartige, große Bandlücke von 3,0 eV einen maßgeblichen Einfluss von Ladungsträgern, die in dem hier untersuchten Temperaturbereich von 5 – 300 K thermisch angeregt werden. Auch hier ist der Anteil aus dem Boltzmann-Term zu vernachlässigen. Der Beitrag von Donator- oder Akzeptorniveaus, die energetisch nahe der Bandlückengrenzen liegen, zur Leitfähigkeit kann bei endlichen Temperaturen als nicht signifikant betrachtet werden. Die Störstellenzustände, die im Gitter existieren, bilden kein durchgängiges Störstellenniveau nahe der Bandgrenzen. Fast alle Proben zeigen zwei verschiedene lineare Bereiche, $T_{1,2}$ und $T_{3,4}$, für die verschiedene *Hopping*-Parametersätze bestimmt werden konnten. Die Debye-Temperatur von $\Theta_D = 760 - 770$ K des Titandioxids ist wie die des SnO_2 groß genug um zu keiner Einschränkung des Mott'schen Transportmodells zu führen, die in Kap. 5.3.2 angeführt worden ist [233, 234].

Effektiver Bohr-Radius in TiO_2

Analog zu der Auswertung der Widerstandsmessungen an den Zinndioxid-Proben muss der effektive Bohr-Radius der *Hopping*-Zustände im Titandioxid mit m_e^* und ε_r bestimmt werden. Zur Abschätzung der effektiven Masse der *Hopping*-Elektronen in den Störstellenzuständen müssen auch die großen Werte in Betracht gezogen werden, die für Ladungsträger im Leitungsband des Titandioxids angenommen werden. Bandstrukturechnungen ergaben eine effektive Masse zwischen $10 m_e$ und $32 m_e$ für stark lokalisierte Ladungsträgerzustände [235–237]. Sowohl Eagles als auch Bogomolov *et al.* zeigen, dass eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu Bandzuständen der Ladungsträger in Form von *Small Polarons* führt, die sogar effektive Massen von bis zu $44 m_e$ haben sollen [160, 238]. All diesen Ergebnissen ist gemein, dass sie für Ladungsträger in dem *3d*-Leitungsband des TiO_2 berechnet wurden. Diese Abschätzungen können aber nicht auf die *Hopping*-Zustände in der Bandlücke

übertragen werden. Der Argumentation in Kap. 5.3.2 folgend nehmen wir die effektive Elektronenmasse als $m_e^* \approx m_e$ an.

Die statische Dielektrizitätszahl ϵ_r des Rutil-TiO₂ wird aus den Werten für $\epsilon_{\parallel}^c = 7,2 \pm 0,5$ und $\epsilon_{\perp}^c = 5,8 \pm 0,3$ nach Gl. (5.4) bestimmt [239–241]. Es ergibt sich ein Wert von $\epsilon_r \approx 6,3 \pm 0,5$, der zu einem effektiven Bohr-Radius von $3,33 \text{ \AA}$ führt. Die damit berechneten Werte der *Hopping*-Parameter sind in Tab. 5.5 auf S. 120 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Die Ergebnisse für die *Hopping*-Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_F)$, Sprungweite R , *Hopping*-Energie W für alle Probensorten bzw. alle ausgewerteten Einzelmessungen der TiO₂-Schichten; bestimmt mit dem effektiven Bohr-Radius a_{eff} . $R(T)$ wurde berechnet an der Stelle $(T_1 + T_2)/2$. Die Werte für $T_{1..4}$ wurden auf 10 K gerundet.

TiO ₂ RUN	Fe %	$T_{1,2}$ -Bereich K	T_0 K	$N(E_F)$ 1/eV cm ³	R Å	ΔW meV	$T_{3,4}$ -Bereich K	T_0 K	$N(E_F)$ 1/eV cm ³	R Å	ΔW meV
1.01	0	100 – 170	$7,00 \cdot 10^6$	$8,06 \cdot 10^{20}$	19	43	170 – 310	$7,22 \cdot 10^6$	$7,81 \cdot 10^{20}$	17	68
1.01	3	50 – 80	$9,67 \cdot 10^6$	$5,83 \cdot 10^{20}$	25	27	90 – 290	$5,77 \cdot 10^6$	$9,78 \cdot 10^{20}$	16	54
1.03	5	50 – 90	$1,87 \cdot 10^7$	$3,02 \cdot 10^{20}$	29	33	120 – 290	$1,09 \cdot 10^7$	$5,16 \cdot 10^{20}$	19	67
1.02	7	150 – 180	$3,60 \cdot 10^6$	$1,57 \cdot 10^{21}$	15	43	190 – 290	$2,16 \cdot 10^7$	$2,61 \cdot 10^{20}$	22	90
4.01	0	90 – 310	$7,27 \cdot 10^6$	$7,75 \cdot 10^{20}$	17	59	---	—	—	—	—
4.01	3	210 – 230	$1,18 \cdot 10^8$	$4,79 \cdot 10^{19}$	34	128	230 – 290	$1,41 \cdot 10^8$	$4,01 \cdot 10^{19}$	34	152
4.03	5	210 – 250	$1,12 \cdot 10^8$	$5,04 \cdot 10^{19}$	33	131	250 – 290	$1,44 \cdot 10^8$	$3,92 \cdot 10^{19}$	34	156
4.02	7	190 – 250	$8,71 \cdot 10^7$	$6,47 \cdot 10^{19}$	31	118	250 – 290	$1,20 \cdot 10^8$	$4,69 \cdot 10^{19}$	32	150
5.01	0	70 – 230	$1,53 \cdot 10^6$	$3,68 \cdot 10^{21}$	13	32	230 – 290	$2,17 \cdot 10^6$	$2,60 \cdot 10^{21}$	12	53
5.01	3	180 – 220	$1,61 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^{19}$	38	129	220 – 290	$2,18 \cdot 10^8$	$2,59 \cdot 10^{19}$	38	165
5.03	5	180 – 220	$6,57 \cdot 10^7$	$8,58 \cdot 10^{19}$	30	104	220 – 290	$1,39 \cdot 10^8$	$4,06 \cdot 10^{19}$	34	150
5.02	7	190 – 230	$2,82 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^{20}$	24	86	250 – 290	$7,40 \cdot 10^7$	$7,62 \cdot 10^{19}$	29	132
6.01	0	50 – 160	$1,33 \cdot 10^5$	$4,23 \cdot 10^{22}$	7	14	180 – 300	$2,12 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^{22}$	7	28
6.01	3	160 – 260	$1,27 \cdot 10^8$	$4,45 \cdot 10^{19}$	35	127	---	—	—	—	—
6.03	5	140 – 180	$3,49 \cdot 10^7$	$1,62 \cdot 10^{20}$	27	73	180 – 290	$6,62 \cdot 10^7$	$8,51 \cdot 10^{19}$	29	116
6.02	7	150 – 220	$2,01 \cdot 10^7$	$2,81 \cdot 10^{20}$	23	72	230 – 290	$4,38 \cdot 10^7$	$1,29 \cdot 10^{20}$	25	114

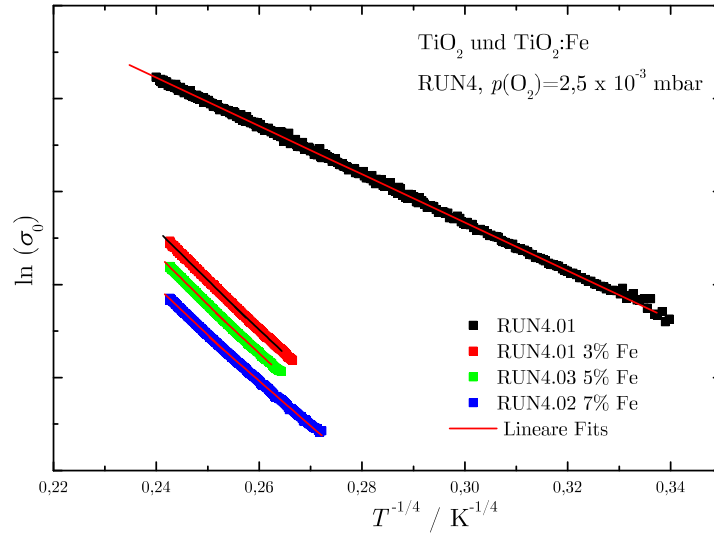


Abbildung 5.37: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den TiO₂-Proben aus RUN4. Die Messungen an den dotierten Proben ergaben jeweils zwei lineare Bereiche mit ähnlichen Steigungen, die reine Schicht hat nur eine Steigung. Die Werte wurden z. T. um einen konstanten Offset verschoben, um eine bessere Darstellung zu ermöglichen.

$T^{-1/4}$ -Plots für TiO₂

Die Auftragung der Leitfähigkeit über $T^{-1/4}$ in Abb. 5.37 ergab für die Probenreihe RUN4 bei allen dotierten Schichten zwei verschiedene lineare Bereiche, deren Steigung sich nur geringfügig unterscheiden. Die reine TiO₂-Schicht zeigt nur einen linearen Bereich von 90–310 K mit der geringsten Steigung aller RUN4-Messungen. Das T_0 von $7,27 \cdot 10^6$ K ist etwa eine Größenordnung kleiner als die Werte der Fe-implantierten Schichten. Die Zustandsdichte erreicht mehr als $10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ während die *Hopping*-Sprungweite und -Energie etwa 17 Å bzw. 59 meV betragen. Durch die Dotierung mit 3 % Eisen sinkt die Zustandsdichte der *Hopping*-Zustände am Fermi-Niveau um das 15-fache und die beiden Werte für R und ΔW verdoppeln sich im Temperaturbereich zwischen 210 K und 230 K. Bei höheren Temperaturen bis zu 290 K ist die Verringerung von $N(E_F)$ und Sprungweite geringfügig, die *Hopping*-Energie steigt aber auf 152 meV. Die Temperaturintervalle und die berechneten *Hopping*-Parameter der linearen Bereiche für die höheren Fe-Konzentrationen unterscheiden sich

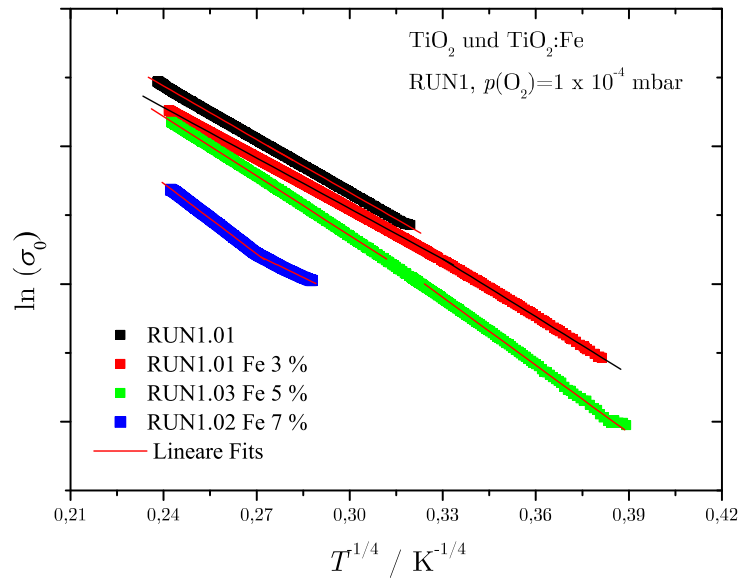


Abbildung 5.38: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den TiO_2 -Proben aus RUN1. Die Werte wurden z. T. um einen konstanten Offset verschoben um eine bessere Darstellung zu ermöglichen.

nur wenig von denen der 3 %-Probe.

Die Steigungen in Abb. 5.38, die für RUN1 bestimmt wurden, ändern sich durch die Dotierung sehr viel weniger als bei den Graphen zu RUN6. Die Probe RUN1.01 erreicht als reine Schicht Zustandsdichten von $8,06 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Bei Temperaturen von 50 – 80 K wird diese durch die 3 %-ige Dotierung um fast 30 % verringert, im höheren Temperaturbereich hingegen steigt sie um über 26 % an. Auffällig ist, dass die Messungen an den 3 %- und 5 %-Fe Proben die einzigen im gesamten Feld sind, die bei höheren Temperaturen in eine flachere Steigung übergehen. Die am stärksten dotierte Probe RUN1.02 zeigt einen scharfen Knick, an dem sich die Steigung mit fast 40 % viel stärker ändert, als bei den geringeren Dotierungen.

Die Auswertung der Steigungen in Abb. 5.39 ergibt bei Probe RUN5.01 in beiden Temperaturbereichen eine starke Verringerung der Zustandsdichte $N(E_F)$ durch die Fe-Dotierung. Die Werte sinken um zwei Größenordnungen von $3,68 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ auf $3,49 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Alle Proben aus RUN5 zeigen nach der Dotierung unterhalb von 180 K keine linearen Verläufe in der $T^{-1/4}$ -

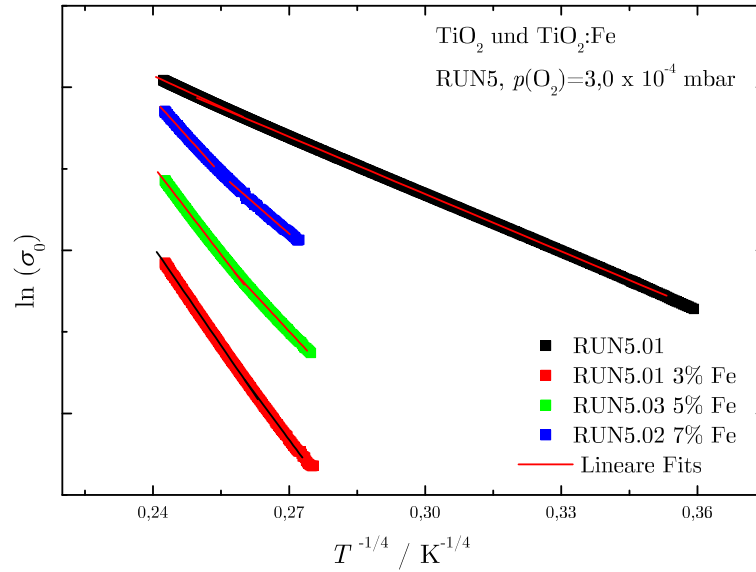


Abbildung 5.39: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den TiO₂-Proben aus RUN5.

Auftragung. Nach der Veränderung der Leitfähigkeit durch die Dotierung mit 3 % Fe erreichen die Werte R und ΔW der Probe RUN5.01 die höchsten Werte im Vergleich zu den anderen hier gezeigten Probensorten.

Die Ergebnisse der Messungen der RUN6-Proben in Abb. 5.40 ergaben für die undotierte Probe RUN6.01 im Vergleich zu den dotierten eine sehr viel flachere Steigung. Dadurch weicht die berechnete Zustandsdichte in beiden Temperaturbereichen um zwei Größenordnungen oder mehr von denen der Eisen-versetzten ab. Da aber die undotierte Probe sich hinunter bis zu 50 K messen ließ, müssen die Werte der drei weiteren Messungen mit dem zweiten Bereich $T_{3,4}$ oberhalb von 180 K verglichen werden. Die *Hopping*-Energie und die Sprungweite werden bei RUN6 durch die Dotierung stark erhöht. Obwohl diese beiden Parameter bei dieser Probensorte die kleinsten Werte der hier untersuchten Titandioxid-Schichten haben, reichen die Werte nach der Dotierung von RUN6.01 mit 35 Å und 127 meV an die größten von RUN5.01 heran. Allerdings findet man bei dieser Probe nur einen linearen Bereich bzw. die Steigungen zweier Bereiche sind zu ähnlich.

Die Werte der *Hopping*-Parameter der reinen und der dotierten TiO₂-Schichten liegen insgesamt näher zusammen als die Ergebnisse der SnO₂-Messun-

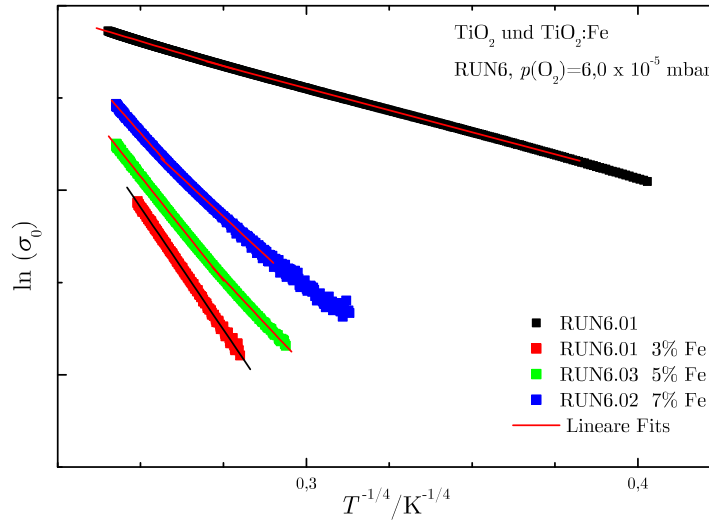


Abbildung 5.40: Die $T^{-1/4}$ -Plots der Leitfähigkeitsmessungen an den TiO₂-Proben aus RUN6. Die Probe RUN6.01 erfährt durch die Dotierung mit 3 % Eisen die stärkste Änderung der *Hopping*-Parameter, im Vergleich zu den anderen hier gezeigten Probensorten.

gen. Die Zustandsdichten aller Proben liegen, bis auf zwei Ausnahmen, im Bereich zwischen $3,49 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ und maximal $3,68 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Allein die undotierte Probe RUN6.01 erreicht einen Wert für $N(E_F)$ von mehr als $10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Die durchschnittlichen Sprungweiten und Energieabstände von 25 Å bzw. 90 meV beschreiben ein nachvollziehbares Bild eines Ladungsträgerstroms durch *Hopping*-Prozesse über mehr als sechs Gitterkonstanten entfernte Störstellen hinweg.

5.6 Schlussfolgerungen für SnO₂ und TiO₂

Die Resultate der elektrischen Transportmessungen an den beiden Metalloxid-Materialien SnO₂ und TiO₂ zeigen in beiden Fällen das *Variable Range Hopping* als den dominierenden Leitungsmechanismus. Dennoch müssen die aus den Messdaten bestimmten Werte der Zustandsdichte der Störstellenbänder $N(E_F)$, der mittleren Sprungweite der *Hopping*-Prozesse R und der *Hopping*-Energie ΔW sehr differenziert interpretiert werden. Die Ergebnisse der Datenauswertung in der Tabelle 5.5 auf der Seite 120 zeigt für die untersuchten TiO₂-Schichten einen Transportprozess, der bis auf zwei Ausnahmen für alle Proben in zwei Temperaturbereiche aufgeteilt werden kann. Die aus den Graphensteigungen bestimmten Werte für T_0 sind mit Ergebnissen aus der Literatur über *Hopping*-Leitung in Metalloxiden vergleichbar [200–202]. Die daraus resultierenden Zustandsdichten am Fermi-Niveau erreichen realistische Werte in der Größenordnung von $10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ bis $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Dies liegt oberhalb der Werte eines klassischen Halbleiters wie Silizium, der bis zu $10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ erreicht [242]. CeO₂, ein anderes Metalloxid in dem *Hopping*-Leitung gefunden wurde, kann aber an Grenzflächen, wie sie bei dünnen Filmen vorkommen, eine Zustandsdichte von bis zu $10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ aufweisen [243, 244]. Die berechneten Sprungweiten ergeben ein mikroskopisches Bild, in dem die an der Leitung beteiligten Elektronen mittlere Entfernungen zwischen 13 Å und 38 Å überspringen, was beim TiO₂ etwa 4–20 Gitterkonstanten entspricht. Die *Hopping*-Energien dieser Sprünge liegen dabei zwischen 30 meV und 170 meV.

Die Erhöhung des Widerstands durch die nachträgliche Ionenimplantation muss eine Folge der strukturellen Veränderungen sein, die von den eingebrachten Eisen-Ionen verursacht wird. Die Auswertung der *Hopping*-Parameter zeigt bei nahezu allen untersuchten Proben in beiden Temperaturbereichen, dass sich die Sprungweiten R und die Energieabstände ΔW nach der Implantation verdoppeln. Einzig die Ergebnisse der Proben aus RUN1 zeigen im $T_{3,4}$ -Bereich keine signifikanten Unterschiede nach der Dotierung. Das steht im Einklang mit der geringen Veränderung der spezifischen Widerstände dieser Probensorte durch die Implantation. Die räumliche und energetische Umverteilung der Störstellen verändert die Charakteristik der Störstellenbänder und verringert

somit die Sprungwahrscheinlichkeiten.

Die Dotierung mit dem Übergangsmetall Eisen ergab nur eine sehr schwache Ausprägung einer ferromagnetischen Ordnung. Die Magnetisierungsmessungen zeigen einen sehr steilen Anstieg der Magnetisierung mit dem B -Feld, wie er für ferromagnetische Ordnung typisch ist, eine magnetische Remanenz konnte aber im Rahmen der Messgenauigkeit nicht bestätigt werden. Eine gewünschte magnetische Fernordnung, durch die das Halbleitermaterial homogen magnetisiert würde, konnte in den hier hergestellten Schichten nicht sicher beobachtet werden. Die Kopplung der magnetischen Momente der Fe-Ionen durch eine RKKY-Wechselwirkung der freien spinpolarisierten Ladungsträger oder durch magnetische Polaronen ist nicht gesichert. Die kleinen Momente von weniger als $1 \mu_B$ lassen vermuten, dass einige der implantierten Ionen kleinste ferromagnetische Fe-Cluster gebildet haben, die aber nicht miteinander ordnen. Wenn das gemessene Moment dann auf die Gesamtzahl der Ionen normiert wird, ergeben sich die in Kap. 5.4.3 gezeigten Zahlenwerte.

Der Einfluss der Sauerstoff-Konzentration bei der Herstellung der thermisch aufgedampften TiO_2 -Schichten zeigt keine strikte Systematik. Es gibt aber die Tendenz, dass ein geringerer Sauerstoff-Partialdruck bei der Herstellung zu kleineren Sprungweiten und Energieabständen führt. In dem Material wird die Störstellenkonzentration durch das Sauerstoff-Defizit während des Wachstums erhöht. Insgesamt ist diese Vorstellung konsistent mit dem Modell der *Hopping*-Leitung in gestörten Kristallsystemen mit variierenden Störstellenzuständen.

Ein ganz anderes Ergebnis lässt sich in den Werten aus den SnO_2 -Messungen in Kap. 5.2 erkennen. Zwar konnte auch bei diesem Material die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände der Schichten einzig mit dem Modell der Mott-*Hopping*-Leitung beschrieben werden, und man findet auch jeweils zwei Temperaturregimes wie im TiO_2 , jedoch müssen die Absolutwerte der berechneten Parameter teilweise hinterfragt werden. Die Werte für die Zustandsdichten $N(E_F)$ in den Störstellenbändern liegen im Bereich derer von Titandioxid, die Probensorten RUN5 und 8 erreichen aber bis zu $10^{24} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Selbst bei der Annahme von sehr schmalen *Hopping*-Bändern sind diese hohen Werte nicht im Bild eines gestörten Halbleiters zu verstehen. Außerdem

würden die meisten *Hopping*-Prozesse der Zinndioxid-Proben aus RUN5 und RUN8 im niedrigen Temperaturbereich weniger als 5 \AA überspringen und lägen teilweise nur einige Millielektronenvolt voneinander entfernt. Die Werte für R und ΔW steigen bei diesen Proben im höheren Temperaturbereich nur wenig an, so dass das Modell der *Hopping*-Leitung ebenso wenig anwendbar ist. Die Werte der Proben aus RUN5 sind auch bei höheren Temperaturen derart, dass die elektrische Leitung von Gitterdefekten getragen werden müsste, die auf atomarer Skala sehr nah oder sogar direkt benachbart sind. Dabei ist zu bedenken, dass die Werte in der Tabelle Mittelwerte für eine Temperatur T darstellen, da $R(T)$ und $\Delta W(T)$ nach den Gl'en. (2.26), (2.23) selbst temperaturabhängig sind. Die Ergebnisse für Zustandsdichten und Sprungweiten und -energien der Proben aus RUN1, 3, 4 und 7 lassen sich dagegen noch mit dem Modell des stark Störstellen-dotierten Halbleiters interpretieren. Die Sprungweiten betragen einige Gitterkonstanten, und die Energien ΔW liegen bei einigen meV bis maximal 105 meV.

Die Zinndioxid-Schichten zeigen Hinweise darauf, dass der elektrische Transport durch die Morphologie der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Halbleiter-Schichten in vielfältiger Weise bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit zeigt bei nahezu allen Proben einen klaren halbleitenden Verlauf, Ausnahmen zeigen nach der anfänglichen Verbesserung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur einen Anstieg des Widerstands. Der Leitungsmechanismus der rein halbleitenden Proben lässt sich qualitativ nur durch das Modell der *Hopping*-Leitung beschreiben. Allerdings führt die Auswertung der Daten zu Zahlenwerten für die *Hopping*-Parameter, wie beispielsweise bei den besonders leitfähigen Proben aus RUN5, deren Absolutwerte in Zweifel gezogen werden muss. Die Daten sind bei den kleinsten Sprungweiten nicht interpretierbar.

Man kann die Deutung der Werte jedoch dahingehend anpassen, dass in den mit unterschiedlichen Parametern hergestellten Proben ein Übergang von homogenem zu inhomogenem Ladungstransport stattfindet. Die elektrische Leitung würde einerseits in den hauptsächlich polykristallinen Schichten stattfinden, in denen die lokalisierten Zustände verschiedene Strompfade und damit Leitungsnetzwerke bilden. Die unterschiedlichen Sprungprozesse könnten innerhalb der halbleitenden Kristallite stattfinden oder auch eventuelle Zwi-

schenräume überbrücken. Die gefundenen Hinweise auf amorphe Areale im SnO_2 würden diese Situation zunächst nicht beeinflussen. Andererseits könnte bei einer weiteren Inhomogenisierung des Materials bei der Herstellung der Einfluss der Amorphizität stark ansteigen. Durch morphologische Clusterbildung würde die Ausbildung der stromführenden Perkulationspfade dann in weiten Bereichen durch amorphes Material und darin eingebettete Kristallite bestimmt werden. Der resultierende Strom wird dann zusammengesetzt aus verschiedenen Beiträgen, die unterschiedliche Areale durchlaufen haben. Diese makroskopischen Veränderungen der Strompfade, die für jedes Probenstück unterschiedlich wären, erklären auch die Unterschiede, sowohl die der Absolutwerte der spezifischen Widerstände, als auch die der *Hopping*-Parameter innerhalb eines Probensatzes. Wenn die elektrische Leitung in *hopping*-leitendem SnO_2 und auch in einer amorphen Halbleitermatrix oder in möglicherweise amorphen Zinn-Ausscheidungen an den Kristallitoberflächen stattfände, könnte dies auch die berechneten hohen Zustandsdichten erklären. Die Röntgen-Untersuchung der dünnen Schicht konnte amorphe Bereiche nicht ausschließen und keine Fremdphasen identifizieren; eventuelle metallisch leitenden Kristallhüllen würden sich jedoch mit der XRD-Methode nicht auflösen lassen. Da die Absolutwerte der Parameter direkt abhängig von dem abgeschätzten effektiven Bohr-Radius und somit von der Dielektrizität und der effektiven Masse der Ladungsträger im Kristall sind, können sich ebendiese Materialeigenschaften in den verschiedenen Schichtarealen unterscheiden. Mitunter korreliert die effektive Elektronenmasse sogar mit der zu überwindenden Weite eines Sprungprozesses [201]. Eine sich über den Leitungspfad verändernde Ausdehnung der Ladungsträgerzustände würde dann die großen morphologischen Unterschiede abbilden. Die resultierende gemessene Leitung wäre eine Mischung räumlich verschiedener Transportprozesse.

Die niedrigen spezifischen Widerstände von SnO_2 -RUN5 zusammen mit den daraus bestimmten Resultaten des *Hopping*-Modells könnten auch ein Hinweis auf einen unordnungsinduzierten Metall-Halbleiter-Übergang sein. In dieser Anschauung durchliefe der quasi-isolierende SnO_2 -Halbleiterkristall mit Störstellenleitung durch die herstellungsbedingten metallurgischen Veränderungen einen Übergang zu einem stark gestörten amorphen Metall. Das halbleitende

Verhalten des spezifischen Widerstands würde durch eine geringe Änderung der Unordnung im Kristall in teilweise metallisches Verhalten übergehen. Die mit den höchsten Temperaturen wärmebehandelten Proben aus RUN8, die in Kap. 5.3.3 gezeigt sind, durchlaufen ein Leitfähigkeitsmaximum, und die darauf folgende Verschlechterung der Leitfähigkeit kann als metallischer Beitrag gedeutet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands dieser Proben RUN8.09, 10 und 11 zeigt nach dem *Annealing* auch im halbleitenden Bereich keine *Hopping*-Charakteristik. Die Probe RUN6.01, die nach Tab. 3.1 mit doppelter Leistung, aber etwa gleichen Gasanteilen gesputtert wurde, erreicht ebenfalls sehr hohe Leitfähigkeiten. Der spezifische Widerstand dieser Probe ist in Abb. 5.8 gezeigt worden. Die Temperaturabhängigkeit von RUN6.01 konnte nicht mit dem Modell des *Hopping*-Transports beschrieben werden. Die Leitfähigkeit erreicht bereits einen Bereich nahe des oberen Limits, das für Metalle durch das Ioffe-Regel-Kriterium bestimmt ist [130, 245–247]. Wenn die mittlere freie Weglänge l eines Elektrons in einem Metall so klein wird, dass sie dem Abstand a der Streuzentren entspricht, folgt eine Sättigung des Widerstands. Dieser Sättigungswiderstand beträgt $500 \mu\Omega\text{cm}$ für einem typischen Wert $a = 4 \text{ \AA}$ und wenn in etwa $l \sim a$ gilt [248]. Für reale Metalle liegt er meist zwischen 200 und $300 \mu\Omega\text{cm}$.

Die elektrische Leitung der untersuchten Probensorten erlauben im Fall der RUN5-Proben eine Auswertung mit der Theorie der *Hopping*-Leitung. Gleichzeitig lassen die so bestimmten Parameter eine phänomenologische Beschreibung kaum zu. Elektrische Leitung durch räumlich und energetisch verteilte Zustände in einem durch Fehlstellen gestörten Kristallgitter sind bei Sprungweiten in der Größenordnung der Atomabstände und bei Energien ΔW im Bereich weniger meV nicht plausibel. Andere Proben zeigen jedoch nicht vergleichbare Temperaturabhängigkeiten, obwohl die Schichten mit nahezu identischen Wachstumsparametern hergestellt, oder die Leitungscharakteristik verändert sich durch eine nachträgliche *Annealing*-Behandlung. Diese halbleitenden Proben müssen in jedem Fall als stark gestörtes, teilweise amorphes Kristallsystem betrachtet werden. Ähnlich wie in amorphen Metallen, für die der elektrische Transport bisher nicht in einer geschlossenen Theorie beschrieben werden kann, geht man von dem eigentlich in dem Material gültigen Trans-

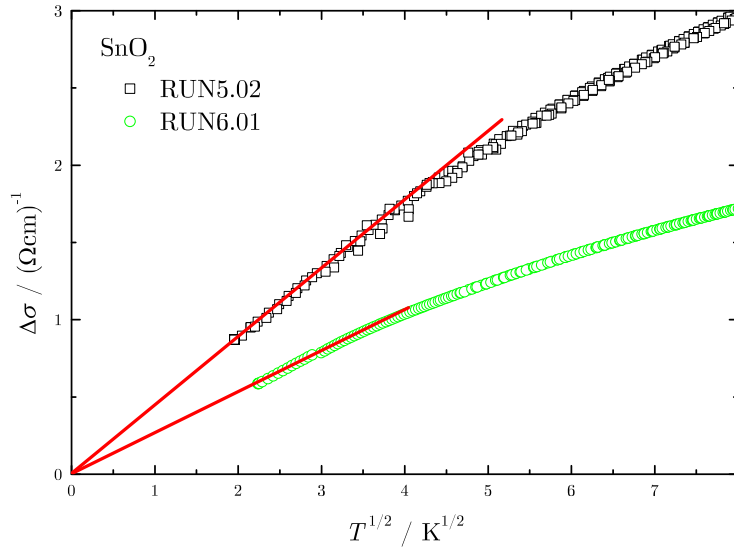


Abbildung 5.41: SnO_2 : Die reduzierte Spezifische Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ der Proben RUN5.02 und RUN6.01 als Funktion von $T^{1/2}$.

portmodell aus und fügt größer werdende Störungen hinzu. Man würde sich durch das Hinzufügen einer hohen Konzentration von Gitterstörungen im Fall einer Amorphisierung von der halbleitenden Konfiguration des gestörten SnO_2 hin zu den metallähnlichen Zustandsdichten am Fermi-Niveau bewegen. Im amorphen Metall hingegen würde es sich um einen Übergang von einem kontinuierlichen Elektronengas zu einer Lokalisierung der elektronischen Zustände im gestörten Gitter handeln.

Die temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit besonders gut leitender RUN5- und RUN6-Proben zeigt Ähnlichkeiten mit Messungen an sehr schlecht leitenden amorphen Metalllegierungen wie beispielsweise $\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ oder $\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$ [249]. Wenn man die spezifische Leitfähigkeit umschreibt zu

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma, \quad (5.5)$$

kann man eine $T^{1/2}$ -Abhängigkeit für $\Delta\sigma$ bei tiefen Temperaturen finden. In Abb. 5.41 ist diese reduzierte Leitfähigkeit der Proben RUN5.02 und RUN6.01 als Funktion von $T^{1/2}$ aufgetragen. Im Bereich unter 20 K zeigt sich ein linearer Verlauf, der ähnlich zu denen ist, die bei den oben genannten amorphen metallischen Legierungen gefunden wurde [249, 250]. Andere metallische Le-

gierungen, wie z. B. $\text{Cr}_{62}\text{Ni}_{33}\text{Al}_5$ oder $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{33}$, zeigen bei einem bestimmten Mischungsverhältnis einen Übergang von einem positiven zu einem negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands [251, 252].

Man kann dieses Verhalten als Hinweis auf die Annäherung des Zinndioxids an einen Metall-Halbleiter-Übergang deuten. Dabei würde ein isolierendes oder sehr schlecht halbleitendes Material durch Dotierung mit Gitterfehlstellen ein Störstellenband ausbilden und eine hohe Leitfähigkeit zeigen. Bei der Überschreitung eines bestimmten Maßes an Unordnung durch eine Erhöhung der Störstellenkonzentration würde das Material einen unstetigen Übergang von halbleitender zu metallischer Leitfähigkeit durchlaufen.

6

Zusammenfassung

Die elektrischen Transportmessungen an dünnen SnO_2 - und TiO_2 -Schichten konnten über die dominierenden Leitungsmechanismen und die Parameter der *Hopping*-Leitung Aufschluss geben. Die elektronischen Materialeigenschaften der Metalloxide werden sehr empfindlich durch Herstellungsmethode und -parameter beeinflusst. Um dies zu verifizieren, wurden zwei verschiedene Herstellungsmethoden gewählt, bei denen jeweils die spezifischen Herstellungsparemeter systematisch variiert wurden. Die dünnen Zinndioxid-Schichten sind mit der Methode des *Magnetron-Sputtering* in unterschiedlichen Schichtdicken im Bereich von 10^{-7} m hergestellt worden. Das SnO_2 wurde auf amorphen Quarzsubstraten aufgebracht. Der Einfluss unterschiedlich gewählter Sauerstoff-Partialdrücke, Sputterleistungen und Gesamtdrücke auf die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands wurde untersucht. Die Titandioxid-Schichten sind durch thermische Verdampfung von TiO_2 -Pellets im Vakuum ebenfalls auf Quarzsubstrate abgeschieden worden. Dabei wurden der Sauerstoff-Partialdruck, der Vakuumenddruck und die Heiztemperatur variiert.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der dünnen Filme wurde mit van der Pauw-Messungen in einem Helium-Badkryostaten im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K bestimmt. Um die experimentelle Umsetzung der Messung der großen absoluten Schichtwiderstände im Bereich von bis zu mehreren 100 M Ω bei tiefen Temperaturen zu ermöglichen, wurden die Messbereiche der Messinstrumente mit Testwiderständen verifiziert und die elektri-

sche Verbindung mit dem Probenträger angepasst. Ein Verfahren zur elektrischen Kontaktierung der Halbleiter-Proben wurde etabliert. Um den Einfluss einer nachträglichen Temperaturbehandlung im Vakuum auf die elektrische Leitfähigkeit der SnO_2 -Schichten zu untersuchen, wurde eine Probensorte mit Temperaturen zwischen 120°C und 240°C behandelt und so der Oxidationsgrad des $\text{SnO}_{2-\delta}$ verändert. Die TiO_2 -Proben wurden durch Ionenimplantation nachträglich mit 3–7 at.% Fe-Ionen dotiert. Die metallische Dotierung sollte die Ausbildung einer ferromagnetischen Ordnung provozieren, wie es in vorangegangenen Arbeiten bereits mit $\text{TiO}_2\text{:Mn}$, $\text{SnO}_2\text{:Co}$ und $\text{SnO}_2\text{:Fe}$ gelungen ist [41, 66, 72]. Durch diese verwendete Dotierungsmethode sollte eine Clusterbildung der Metallatome verhindert werden.

XRD-Messungen einer gesputterten SnO_2 -Schicht zeigten eine polykristalline Struktur mit Vorzugsrichtungen einiger Kristallnetzebenen parallel zur Schichtoberfläche. Die Gitterparameter von SnO_2 wurden bestätigt, wobei sich eine Gitterverzerrung von etwa 1 % in beide Kristallrichtungen ergab. Eine genäherte Kristallitgröße von etwa 20 nm wurde aus den XRD-Daten bestimmt und mit AFM-Oberflächenaufnahmen verglichen. Die Ergebnisse gehen mit den Beschreibungen von anderen gesputterten SnO_2 -Schichten in der Literatur konform. Bis zu 100 nm große Strukturen auf der Schichtoberfläche bei gleichzeitig kleineren Kristalliten deuten auf eine Agglomeration vieler dieser Kristallite. Für Fremdphasen wie metallisches Zinn, SnO oder die anderen möglichen Zinndioxid-Kristallphasen gab es keinerlei Hinweise, wenn auch amorphe Zinndioxid-Bereiche nicht ausgeschlossen werden konnten. In identisch hergestelltem Zinndioxid wurden bei früheren TEM-Aufnahmen senkrecht zur Schichtoberfläche ausgebildete Strukturen gefunden, die solche amorphen Einschlüsse darstellen könnten.

Die spezifischen Widerstände der Zinndioxid-Schichten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die nur durch das Modell des *Variable Range Hopping* nach Mott beschrieben werden kann. Der Ladungstransport geschieht in dem mit Gitterfehlern dotierten Halbleitermaterial durch zunächst lokalisierte elektronische Zustände in der Nähe der Fermi-Energie, die durch phononische Anregung Sprungprozesse zwischen den Lokalisierungszentren ausführen. Die Messungen der SnO_2 -Schichten ergeben $T^{-1/4}$ -Abhängigkeiten des spezifischen Wi-

derstands in jeweils zwei verschiedenen Temperaturregimes. Anders als in bisherigen Veröffentlichungen ist in der vorliegenden Arbeit die *Hopping*-Leitung der alleinige dominierende Transportprozess im Temperaturbereich bis 300 K. Bisher wurde in Untersuchungen an Metalloxiden *Hopping*-Leitung nur bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von 100 K gefunden, die bei höheren Temperaturen in extrinsische Leitfähigkeit übergeht.

Die Auswertung ergab teilweise Werte für die Entfernung der beteiligten *Hopping-Sites* von wenigen Ångström, die auf eine sehr große Defektdichte im Gitter hinweisen. Die Zustandsdichten beschreiben eine sehr hohe Konzentration von elektronischen Zuständen mit Werten von bis zu $10^{24} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Fast alle energetischen Abstände zwischen den *Hopping*-Zuständen liegen zwischen 1 und 13 meV, und die Sprungweiten liegen z. T. in der Größenordnung einer Gitterkonstante. Da sich diese Werte nicht mit dem Modell der *Hopping*-Leitung interpretieren lassen, können Schlussfolgerungen über mögliche Wechselwirkungen zwischen der Schichtmorphologie und der Transportmechanismen der Zinndioxid-Schichten gezogen werden. Nur die Probenarten RUN1, 3, 4 und 7 zeigen Resultate, die sich in das Bild eines stark gestörten Halbleiters mit homogen verteilten lokalisierten Elektronenzuständen fügen.

Abgesehen von der jeweiligen Morphologie der dünnen Schichten hat die Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ auf $22,5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials. Bei 300 K führt das zu einer Vergrößerung des resultierenden Widerstandes der Schichten um zwei Größenordnungen. Bei 100 K wird sogar eine Zunahme des Widerstandes um Faktor 10^3 gemessen. Der während der Herstellung herrschende Gesamtdruck ergibt keine signifikante Änderung des spezifischen Widerstands. Die verwendete Sputterenergie zeigt einen, wenn auch nicht strikten, systematischen Einfluss. Der spezifische Widerstand der getemperten SnO_2 -Proben kann durch den nachträglichen Ausheizprozess unter Vakuumbedingungen um drei Größenordnungen verringert werden. Das lässt darauf schließen, dass während des *Annealings* die Stöchiometrie zumindest massiv beeinflusst oder durch das Ausheizen unter Vakuumbedingungen sogar verschlechtert wird. Die Zahl der Sauerstoff-Leerstellen und damit auch die der Ladungsträger steigt stark an und dominiert die Verringerung der Streuprozesse durch die Kristallausheilung.

Die Implantation der thermisch aufgedampften TiO_2 -Schichten mit 3 % – 7 % Fe konnte nur für einige Proben mit der 5 %-igen Dotierung eine ferromagnetische Ordnung induzieren. Die berechneten geordneten Momente pro Dotierungsatom erreichen maximal $0,9 \mu_{\text{B}}$ bei 10 K. Die Herstellungsparameter wirken sich sehr empfindlich auf eine mögliche magnetische Kopplung zwischen den lokalisierten Momenten aus. Im Kontext des d^0 -Magnetismus konnte eine ferromagnetische Ordnung in den undotierten Titandioxid-Schichten nicht nachgewiesen werden. Ebenso zeigten Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit, dass mit verschiedenen Konzentrationen nicht-magnetischer Stickstoff-Ionen implantierte $\text{SnO}_2\text{:N}$ -Schichten keinen Ferromagnetismus ausbilden. Die Einflussnahme auf die Gitterstruktur der dünnen Metalloxid-Schichten durch ein massives Ionenbombardement wirkt sich weit weniger auf eine mögliche magnetische Ordnung aus, als die Herstellungsparameter Sauerstoff-Partialdruck und Wachstumsgeschwindigkeit.

Auch die Leitfähigkeit der Titandioxid-Schichten wird durch die *Hopping*-Prozesse des *Variable Range Hoppings* bestimmt. Insbesondere zeigen auch die mit Eisen-Ionen dotierten Proben eine $T^{-1/4}$ -Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands zwischen 4 K und Raumtemperatur. Die undotierten Schichten zeigen einen spezifischen Widerstand bei 300 K, der mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck während des Schichtwachstums um zwei Größenordnungen sinkt. Bei Temperaturen um 100 K verringert dieser sich sogar um den Faktor 10^3 . Die metallische Dotierung mit 3–7 at.% Fe-Ionen führt tendenziell zu einer Vergrößerung des Widerstands um mehr als eine Größenordnung. Die Veränderungen in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration ergeben jedoch keine eindeutige Tendenz. Die Auswertung der *Hopping*-Parameter zeigt jedoch bei allen TiO_2 -Probensorten eine deutliche Vergrößerung der Elektronensprungweiten und der Werte für die *Hopping*-Energien durch die Dotierung mit Eisen. Die Verringerung der Zustandsdichten nach der Implantation unterstützt die Anschauung, dass die eingeschossenen Metallionen einen Teil der an der Leitung beteiligten Ladungsträger kompensieren oder die Störstellenzustände in großer Zahl verändern. Diese tragen dann nicht mehr zur Leitung bei. Die Schlussfolgerungen führen zu dem Ergebnis, dass die Ionenimplantation die Beschaffenheit der Störstellenbänder stark beeinflussen.

Die dünnen Zinndioxid-Schichten können jedoch zum Teil nicht mehr als stark gestörte oder amorphe Halbleiter betrachtet werden. Einige Probensorten haben besonders niedrige spezifische Widerstände, die teilweise nur $10^{-3} \Omega\text{cm}$ betragen. Die Leitfähigkeit einiger getemperter Zinndioxid-Proben zeigt mit steigender Temperatur einen Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten. Diese Widerstandswerte liegen nur noch eine Größenordnung oberhalb des Limits, dass aus dem Ioffe-Regel-Kriterium folgt [245, 246]. Danach sättigt der spezifische Widerstand *schlechter* Metalle bei Werten von etwa $200 - 300 \mu\Omega\text{cm}$, die nur noch eine Größenordnung unter denen der SnO_2 -Proben liegen [248]. Eine weitere Erhöhung der Störstellenkonzentration oder eine Veränderung der Morphologie in dem noch halbleitenden Material mit hoher Leitfähigkeit könnte zu einem unordnungsinduzierten Übergang zu einem amorphen Metall führen.

Die extremen Störstellenkonzentrationen und die Hinweise auf die Amorphizität in den untersuchten Proben legen nahe, dass eine gewünschte hohe Spinrelaxationslänge für spintronische Anwendungen wahrscheinlich nicht erreicht wird. Die starke Streuung der elektronischen Ladungsträgerzustände bei der *Hopping*-Leitung wird vermutlich zu einer geringen Reichweite spinpolarisierter Zustände in den Metalloxiden führen. Allerdings ist die Spinrelaxation nicht zwangsläufig mit der *Charge Carrier Relaxation* gekoppelt. Der Einsatz halbleitender Materialien für spintronische Bauteile setzt eigentlich eine homogene Magnetisierung des Halbleiterkristalls voraus, um eine hohe Spinpolarisationsrate zu ermöglichen. Die untersuchten dünnen Metalloxid-Halbleiterschichten deuten auf eine nur inhomogen verteilte Magnetisierung und keinen schichtübergreifenden Ferromagnetismus hin, den man aber benötigt für eine permanente Informationsspeicherung in der Spintronik.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Auswahl von spezifischen Widerständen von SnO ₂ -Schichten aus der Literatur.	3
2.1	Potentialtöpfe in einem Kristallgitter	22
2.2	Strompfade und isolierende Inseln im Leitungsnetzwerk lokalisierter Zustände	24
2.3	In der Bandlücke räumlich und energetisch verteilte <i>Hopping Sites</i>	28
3.1	Kristallstruktur des SnO ₂	33
3.2	Bandstruktur und Zustandsdichte von SnO ₂	34
3.3	Transmission, Reflexion und Absorption eines SnO ₂ -Films . . .	35
3.4	Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage	36
3.5	Skizze eines Magnetrons in einer Sputteranlage	37
3.6	SnO ₂ : Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Substrattemperatur.	38
3.7	SnO ₂ : <i>Linescans</i> zur Schichtdickenbestimmung an der Probe RUN1.	41
3.8	Bandstruktur und Zustandsdichte von TiO ₂	44
3.9	Kristallstruktur des TiO ₂	45
3.10	Schematischer Aufbau der Aufdampfanlage für TiO ₂	46
3.11	<i>Linescans</i> einer Schichtdickenmessung der TiO ₂ -Probe RUN1 . .	49
4.1	<i>Spectromag</i> -Kryostat von Oxford	52
4.2	Zeichnung des Probenträgers	53
4.3	Photo des Probenträgers	54

4.5	Seitenansicht, <i>Varian Extrion 200-DF4</i>	57
4.6	Aufsicht, <i>Varian Extrion 200-DF4</i>	58
5.1	XRD-Spektrum eines 500 nm SnO ₂ -Films im Vergleich zu einer Pulverprobe	62
5.2	AFM-Aufnahme einer gesputterten Zinndioxid-Schicht, 5 x 5 µm ²	66
5.3	AFM-Aufnahme: 3D-Darstellung des Höhenprofils	67
5.4	AFM: SnO ₂ -Schicht und SnO ₂ :Fe (Fitzgerald <i>et al.</i>)	68
5.5	Querschnitt einer Zinndioxid-Probe aus TEM-Aufnahmen	69
5.6	Energielevel des Metall-Halbleiterübergangs	72
5.7	Vergleich der Indium- und Silber-Kontaktierung	73
5.8	SnO ₂ : Typische Verläufe des spezifischen Widerstands für ver- schiedene Herstellungsparameter	75
5.9	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN4.01 und 03 .	76
5.10	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN3.02–04 . .	77
5.11	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN1	78
5.12	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN7.01, 02, 10 .	79
5.13	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN8.01, 02, 05 .	80
5.14	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für die Proben RUN5.01–05 . .	81
5.15	SnO ₂ : Spezifischer Widerstand für alle Proben RUN1–8	82
5.16	Beispiel für die Auswertung eines $T^{-1/4}$ -Plots	88
5.17	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN1	91
5.18	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN4	92
5.19	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN4	93
5.20	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN5	94
5.21	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN7	95
5.22	SnO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN8	96
5.23	SnO ₂ , RUN8: Spezifischer Widerstand aller getemperten Proben	99
5.24	SnO ₂ : Widerstandsminima bei RUN8.10 und SnO ₂ -Einkristallen	100
5.25	SnO ₂ : Leitfähigkeitsmaxima bei RUN8.09–11	101
5.26	Vergleichende Skizze zweier Flugbahnen für kleine bzw. große Teilchenenergien.	104

5.27 Simulation und Modellierung der Implantation mit vier verschiedenen Beschleunigungsenergien	106
5.28 Magnetisierungsmessung der Probe RUN5.03 TiO ₂ :Fe(5 %) . . .	107
5.29 Magnetisierungsmessung der Proben aus RUN5 mit 3 % und 7 % Fe	108
5.30 Magnetisierungsmessung der Probe RUN1.03 TiO ₂ :Fe(5 %) . . .	109
5.31 Magnetisierungsmessung der Proben aus RUN1 mit 3 % und 7 % Fe	110
5.32 TiO ₂ : Spezifischer Widerstand der undotierten TiO ₂ -Proben RUN1.01, 4.01, 5.01 und 6.01	112
5.33 TiO ₂ : Spezifischer Widerstand der Proben RUN4.01, 02, 03 . . .	113
5.34 TiO ₂ : Spezifischer Widerstand der Proben RUN1.01, 02, 03 . . .	114
5.35 TiO ₂ : Spezifischer Widerstand der Proben RUN5.01, 02, 03 . . .	115
5.36 TiO ₂ : Spezifischer Widerstand der Proben RUN6.01, 02, 03 . . .	116
5.37 TiO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN4	121
5.38 TiO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots: RUN1	122
5.39 TiO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots: RUN5	123
5.40 TiO ₂ : $T^{-1/4}$ -Plots für RUN6	124
5.41 SnO ₂ : RUN5.02 und 6.01: Reduzierte spezifische Leitfähigkeit .	130

Tabellenverzeichnis

3.1	SnO ₂ : Herstellungsparameter für die Probensorten RUN1 bis RUN8	39
3.2	Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der SnO ₂ -Filme	42
3.3	Die Herstellungsparameter für die TiO ₂ -Proben RUN1 bis 8 . .	47
3.4	Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung der TiO ₂ -Filme	48
5.1	Gitterparameter von SnO ₂	63
5.2	SnO ₂ : Ergebnisse für $N(E_F)$, R , ΔW für alle Probensorten bzw. alle ausgewerteten Einzelmessungen.	90
5.3	<i>Annealing</i> -Parameter für SnO ₂ -RUN8	98
5.4	Fe-Konzentrationen der dotierten TiO ₂ -Proben	111
5.5	TiO ₂ : Ergebnisse für $N(E_F)$, R , ΔW für alle Probensorten bzw. alle ausgewerteten Einzelmessungen.	120

Literaturverzeichnis

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988)
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989)
- [3] B. T. Matthias, R. M. Bozorth und J. H. Van Vleck, Phys. Rev. Lett. **7**, 160 (1961)
- [4] T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer und J. S. Smart, Appl. Phys. Lett. **1**, 17 (1962)
- [5] S. van Houten, Phys. Letters **2**, 215 (1962)
- [6] T. Story, Acta Phys. Pol., A **91**, 173 (1997)
- [7] R. Bachmann und P. Wachter, Solid State Comm. **6**, 711 (1968)
- [8] J. Schoenes und P. Wachter, Phys. Rev. B **9**, 3097 (1974)
- [9] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto und Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- [10] M. W. Shafer und T. R. McGuire, Journal of Applied Physics **39**, 588 (1968)
- [11] H. Miyazaki, H. J. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, T. Ito und S. Kimura, Applied Physics Letters **96**, 232503 (2010)

- [12] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts und S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **79**, 3473 (2001)
- [13] Y. P. Song, P. W. Wang, H. Q. Lin, G. S. Tian, J. Lu, Z. Wang, Y. Zhang und D. P. Yu, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 5073 (2005)
- [14] T. Dietl, F. Matsukura und H. Ohno, Phys. Rev. B **66**, 033203 (2002)
- [15] T. Dietl, A. Haury und Y. d'Aubigné, Phys. Rev. B **55**, R3347 (1997)
- [16] H. Ohno, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 110 (1999)
- [17] T. Dietl, J. Cibert, D. Ferrand und Y. M. d'Aubigné, Materials Science and Engineering B **63**, 103 (1999)
- [18] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert und D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)
- [19] T. Dietl, H. Ohno und F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001)
- [20] R. J. Choudhary, S. B. Ogale, S. R. Shinde, V. N. Kulkarni, T. Venkatesan, K. S. Harshavardhan, M. Strikovski und B. Hannyoy, Appl. Phys. Lett. **84**, 1483 (2004)
- [21] C. G. Fonstad und R. H. Rediker, J. Appl. Phys. **42**, 2911 (1971)
- [22] J. E. Dominguez, X. Q. Pan, L. Fu, P. A. V. Rompay, Z. Zhang, J. A. Nees und P. P. Pronko, J. Appl. Phys. **91**, 1060 (2002)
- [23] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy und E. C. Moreira, Phys. Rev. B **74**, 115307 (2006)
- [24] H. Kimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Inaba, T. Hasegawa und H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **80**, 94 (2002)

- [25] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene und T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003)
- [26] R. G. Goodchild, J. B. Webb und D. F. Williams, *J. Appl. Phys.* **57**, 2308 (1985)
- [27] S. Hamzaoui und M. Adnane, *Appl. Ener.* **65**, 19 (2000)
- [28] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, X. Xu, Y. Yang, H. Ma und S. Ai, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **75**, 397 (2002)
- [29] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen und H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **189**, 157 (2002)
- [30] J. Ma, X. Hao, H. Ma, X. Xu, Y. Yang, S. Huang, D. Zhang und C. Cheng, *Solid State Comm.* **121**, 345 (2002)
- [31] S. I. Rembeza, T. V. Svistova, E. S. Rembeza und O. I. Borsyakova, *Semiconductors* **35**, 762 (2001)
- [32] A. G. Sabnis und L. D. Feisel, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 685 (1977)
- [33] B. Stjerna, E. Olsson und C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **76**, 3797 (1994)
- [34] S. W. Lee, Y.-W. Kim und H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 350 (2001)
- [35] D. H. Zhang und H. L. Ma, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **62**, 487 (1996)
- [36] J. A. Marley und R. C. Dockerty, *Phys. Rev.* **140**, A304 (1965)
- [37] K. Y. Wang, R. P. Champion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon und B. L. Gallagher, *AIP Conf. Proc.* **772**, 333 (2005), 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27

- [38] N. Theodoropoulou, V. Misra, J. Philip, P. LeClair, G. P. Berera, J. S. Moodera, B. Satpati und T. Som, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 407 (2006)
- [39] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson und G. A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003)
- [40] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner und R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 239 (2003)
- [41] D. Menzel, I. Jursiç, J. Schoenes, F. Iacomi und D. Caccina, *Phys. Stat. Sol. C* **3**, 4119 (2006)
- [42] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl und Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997)
- [43] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi und H. Munekata, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4617 (1997)
- [44] P. Kossacki, D. Ferrand, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. M. d'Aubigné, J. L. Staehli, J. D. Ganiere, W. Bardyszewski, K. Swiatek, M. Sawicki, J. Wróbel und T. Dietl, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **6**, 709 (2000)
- [45] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno und K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000)
- [46] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno und D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999)
- [47] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich und A. E. Carlsson, *Solid State Comm.* **56**, 347 (1985)
- [48] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich und A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988)
- [49] J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka und Z. Obuszko, *Phys. Rev. B* **33**, 3407 (1986)

- [50] E. A. Pashitskii und S. M. Ryabchenko, *Sov. Phys. Solid State* **21**, 322 (1979)
- [51] J. M. D. Coey, M. Viret und S. von Molnár, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999)
- [52] P. A. Wolff, R. N. Bhatt und A. C. Durst, *J. Appl. Phys.* **79**, 5196 (1996)
- [53] A. Kaminski und S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247202 (2002)
- [54] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera und A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006)
- [55] S. Hilbert und W. Nolting, *Phys. Rev. B* **71**, 113204 (2005)
- [56] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
- [57] K. Sato und H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002)
- [58] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida und T. Ito, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **10**, 260 (2001)
- [59] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong und K. W. Rhie, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4212 (2002)
- [60] S. Yang, A. Pakhomov, S. Hung und C. Wong, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2877 (2002)
- [61] X. Mao, W. Zhong und Y. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1102 (2008)
- [62] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton und T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004)
- [63] N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, M. E. Overberg, S. J. Pearton und R. G. Wilson, *Solid State Electron.* **47**, 2231 (2003), Proceedings of the 9th International Workshop on Oxide Electronics

-
- [64] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma und M. Kawasaki, Appl. Surf. Sci. **223**, 62 (2004), Proceedings of the Second Japan-US Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology
- [65] A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak und A. Gupta, Appl. Phys. Lett. **88**, 142511 (2006)
- [66] A. Awada, Elektrische Transportmessungen an magnetisch dotierten SnO₂-Schichten, Diplom-Arbeit, Technische Universität Braunschweig (2007)
- [67] S. R. Shinde, S. B. Ogale, S. Das Sarma, J. R. Simpson, H. D. Drew, S. E. Lofland, C. Lanci, J. P. Buban, N. D. Browning, V. N. Kulkarni, J. Higgins, R. P. Sharma, R. L. Greene und T. Venkatesan, Phys. Rev. B **67**, 115211 (2003)
- [68] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer und U. Diebold, Appl. Phys. Lett. **79**, 3467 (2001)
- [69] S. A. Chambers, C. M. Wang, S. Thevuthasan, T. Droubay, D. E. McCready, A. S. Lea, V. Shutthanandan und C. F. W. Jr, Thin Solid Films **418**, 197 (2002)
- [70] S. A. Siegfried, Herstellung und Transporteigenschaften von Fe-dotierten TiO₂-Filmen, Bachelor-Arbeit, Technische Universität Braunschweig (2009)
- [71] I. Juršič, Magnetische und elektronische Eigenschaften von Mn-implantiertem TiO₂, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (2004)
- [72] J. Schoenes, U. Pelzer, D. Menzel, K. Franke, F. Ludwig und M. Schilling, Phys. Stat. Sol. C **3**, 4115 (2006)
- [73] U. Pelzer, Magnetische Eigenschaften von ionenimplantiertem Zinnoxid (SnO₂), Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (2006)

-
- [74] J. Coey, Solid State Sciences **7**, 660 (2005), a tribute to Erwin Felix Bertaut
- [75] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald und L. S. Dorneles, Phys. Rev. B **72**, 024450 (2005)
- [76] N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot und V. Brizé, Phys. Rev. B **73**, 132404 (2006)
- [77] I. S. Elfimov, S. Yunoki und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **89**, 216403 (2002)
- [78] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald und J. M. D. Coey, Nature **430**, 630 (2004)
- [79] C. D. Pemmaraju und S. Sanvito, Phys. Rev. Lett. **94**, 217205 (2005)
- [80] K. Yang, Y. Dai, B. Huang und Y. P. Feng, Phys. Rev. B **81**, 033202 (2010)
- [81] H. Peng, J. Li, S.-S. Li und J.-B. Xia, Phys. Rev. B **79**, 092411 (2009)
- [82] N. H. Hong, J. Sakai und V. Brizé, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 036219 (2007)
- [83] N. H. Hong, N. Poirot und J. Sakai, Phys. Rev. B **77**, 033205 (2008)
- [84] P. Dev, Y. Xue und P. Zhang, Phys. Rev. Lett. **100**, 117204 (2008)
- [85] H. Jin, Y. Dai, B. Huang und M.-H. Whangbo, Applied Physics Letters **94**, 162505 (2009)
- [86] B. K. Cho, J.-S. Rhyee, B. H. Oh, M. H. Jung, H. C. Kim, Y. K. Yoon, J. H. Kim und T. Ekino, Phys. Rev. B **69**, 113202 (2004)
- [87] R. Monnier und B. Delley, Phys. Rev. Lett. **87**, 157204 (2001)
- [88] N. Mott, Phil. Mag. **17**, 1259 (1968)
- [89] N. Mott und E. A. Davis, Phil. Mag. **17**, 1269 (1968)

-
- [90] N. Mott, *Phil. Mag.* **19**, 835 (1969)
 - [91] D. K. Young, J. A. Gupta, E. Johnston-Halperin, R. Epstein, Y. Kato und D. D. Awschalom, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 275 (2002)
 - [92] H. Landolt und R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Band II, 8. Teil, Springer Verlag, Berlin, 6. Auflage (1962)
 - [93] Ç. Kılıç und A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095501 (2002)
 - [94] A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055502 (2008)
 - [95] P. Ágoston, K. Albe, R. M. Nieminen und M. J. Puska, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 245501 (2009)
 - [96] C.-W. Ou, Dhananjay, Z. Y. Ho, Y.-C. Chuang, S.-S. Cheng, M.-C. Wu, K.-C. Ho und C.-W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 122113 (2008)
 - [97] D. Menzel, A. Awada, H. Dierke, J. Schoenes, F. Ludwig und M. Schilling, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D106 (2008)
 - [98] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi und H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* **83**, 1049 (1998)
 - [99] A. Janotti und C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007)
 - [100] S. Schmidtchen, D. Richter, H. Xia und H. Fritze, *MRS Proceedings* 1299 (2011)
 - [101] N. N. Bao, H. M. Fan, J. Ding und J. B. Yi, *J. Appl. Phys.* **109**, 07C302 (2011)
 - [102] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou und L. Spinu, *J. Appl. Phys.* **93**, 7870 (2003)
 - [103] K. J. Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn, C. S. Kim und J. Y. Park, *J. Appl. Phys.* **99**, 08M120 (2006)

-
- [104] S. X. Zhang, S. Dhar, W. Yu, H. Xu, S. B. Ogale und T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. **91**, 112113 (2007)
 - [105] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee und K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **51**, 6243 (1980)
 - [106] K. Gopinadhan, D. K. Pandya, S. C. Kashyap und S. Chaudhary, J. Appl. Phys. **99**, 126106 (2006)
 - [107] Y. D. Kim, S. L. Cooper, M. V. Klein und B. T. Jonker, Phys. Rev. B **49**, 1732 (1994)
 - [108] Y. D. Kim, S. L. Cooper, M. V. Klein, J.-H. Park und B. T. Jonker, Phys. Rev. B **50**, 10637 (1994)
 - [109] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment und A. Messad, Thin Solid Films **197**, 129 (1991)
 - [110] R. L. Petritz, Phys. Rev. **104**, 1508 (1956)
 - [111] D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos und J. I. Dickson, J. Electrochem. Soc. **132**, 1398 (1985)
 - [112] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta und K. Chopra, Thin Solid Films **71**, 237 (1980)
 - [113] T. Tansley, D. Neely und C. Foley, Thin Solid Films **117**, 19 (1984)
 - [114] K. Huang, T. Uen, Y. Gou, C. Huang und H. Yang, Thin Solid Films **148**, 7 (1987)
 - [115] H.-L. Ma, X.-T. Hao, J. Ma, Y.-G. Yang, J. Huang, D.-H. Zhang und X.-G. Xu, Appl. Surf. Sci. **191**, 313 (2002)
 - [116] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta und K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **53**, 1615 (1982)
 - [117] J. J. Elich, E. C. Boslooper und H. Haitjema, Thin Solid Films **177**, 17 (1989)

-
- [118] P. S. Kireev, Semiconductor Physics, MIR Moskau (1978)
 - [119] E. Conwell und V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **69**, 258 (1946)
 - [120] E. Conwell und V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950)
 - [121] S. A. Agnihotry, K. K. Saini, T. K. Saxena, K. C. Nagpal und S. Chandra, J. Phys. D: Appl. Phys. **18**, 2087 (1985)
 - [122] H. J. van Daal, J. Appl. Phys. **39**, 4467 (1968)
 - [123] E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **408**, 530 (1933)
 - [124] F. Bloch, Z. Phys. A **59**, 208 (1930)
 - [125] R. A. Smith, Wave Mechanics of Crystalline Solids, Chapman & Hall, London (1969)
 - [126] N. F. Mott und E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press, London (1971)
 - [127] N. F. Mott, Advances in Physics **16**, 49 (1967)
 - [128] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958)
 - [129] V. Ambegaokar, B. I. Halperin und J. S. Langer, Phys. Rev. B **4**, 2612 (1971)
 - [130] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor & Francis Ltd., London (1990)
 - [131] A. Einstein, Ann. Phys. **322**, 549 (1905)
 - [132] M. von Smoluchowski, Ann. Phys. **326**, 756 (1906)
 - [133] R. Jones und W. Schaich, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 43 (1972)
 - [134] J. Bernasconi, Phys. Rev. B **7**, 2252 (1973)
 - [135] M. Pollak, J. Non-Cryst. Solids **11**, 1 (1972)

- [136] J. Robertson, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **12**, 4753 (1979)
- [137] R. A. Evarestov, A. V. Bandura und E. V. Proskurov, Phys. Stat. Sol. B **243**, 1823 (2006)
- [138] R. M. Hazen und L. W. Finger, J. Phys. Chem. Solids **42**, 143 (1981)
- [139] E. L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodríguez, O. M. Cappannini und M. S. Moreno, Phys. Rev. B **48**, 15712 (1993)
- [140] G. Busch und H. Schade, Vorlesungen über Festkörperphysik, Birkhäuser Verlag, Basel (1973)
- [141] www.webelements.com, Zinndioxid,
http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html
(26. Januar 2011)
- [142] www.mindat.org, Zinndioxid,
<http://www.mindat.org/min-917.html> (10. Juni 2010)
- [143] P. L. Gobby und G. J. Lapeyre (1976), 13th Conf. on Physics of Semiconductors
- [144] M. A. Butler und D. S. Ginley, J. Electrochem. Soc. **125**, 228 (1978)
- [145] K. J. Button, C. G. Fonstad und W. Dreybrodt, Phys. Rev. B **4**, 4539 (1971)
- [146] L. Roman, R. Valaski, C. Canestraro, E. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E. da Silva, Jr., I. Pepe und A. F. da Silva, Appl. Surf. Sci. **252**, 5361 (2006), Proceedings of the Eight International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and the Thirteenth International Congress on Thin Films - ACSIN8/ICTF13
- [147] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage (1988)
- [148] F. Penning, Physica **3**, 873 (1936)

-
- [149] Materials Science, Inc., Sputtering,
http://www.msi-pse.com/magnetron_sputtering.htm (05. Juli 2010)
- [150] J. Stollenwerk, Reaktives Sputtern von Oxidfilmen - Herstellung dielektrischer dünner Schichten für technische Anwendungen, Dissertation, RWTH Aachen (1993)
- [151] M. A. Gubbins, V. Casey und S. B. Newcomb, Thin Solid Films **405**, 270 (2002)
- [152] K. Suzuki und M. Mizuhashi, Thin Solid Films **97**, 119 (1982)
- [153] V. V. Kissine, S. A. Voroshilov und V. V. Sysoev, Sens. Act. B: Chemical **55**, 55 (1999)
- [154] T. W. Kim, D. U. Lee, D. C. Choo und Y. S. Yoon, Appl. Phys. Lett. **79**, 2187 (2001)
- [155] Y. R. Park und K. J. Kim, J. Appl. Phys. **94**, 6401 (2003)
- [156] Taylor Hobson Precision Ltd., Surface Profilers,
<http://www.taylor-hobson.com/> (4. April 2011)
- [157] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. ya Koshihara und H. Koinuma, Science **291**, 854 (2001)
- [158] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid und F. Lévy, Solid State Comm. **92**, 267 (1994)
- [159] Y.-S. Kim, Y.-C. Chung und K. Lee, Journal of Electroceramics **17**, 951 (2006), 10.1007/s10832-006-7985-6
- [160] V. N. Bogomolov, E. K. Kudinov und Y. A. Firsov, Sov. Phys. Solid State **9**, 2502 (1968)
- [161] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori und K. Siratori, Electronic Conduction in Oxides, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2. Auflage (2000)

- [162] D. C. Cronemeyer, Phys. Rev. **87**, 876 (1952)
- [163] R. G. Breckenridge und W. R. Hosler, Phys. Rev. **91**, 793 (1953)
- [164] www.mindat.org, Titandioxid,
<http://www.mindat.org/min-3486.html> (10. Juni 2010)
- [165] Institut für Halbleitertechnik, Technische Universität Braunschweig,
<http://www.iht.tu-bs.de/> (2010)
- [166] Oxford Instruments Scientific Research Division. Spectromag System –
Operator’s Handbook, Oxon, England (1997)
- [167] A. Oeltermann, Bedienungsanleitung für Widerstandsmessgerät Modell
R 5000 AP, Ingenieurbüro Dipl. Ing., Braunschweig (1997)
- [168] L. J. van der Pauw, Philips Techn. Rev. **20**, 220 (1958)
- [169] L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep. **13**, 1 (1958)
- [170] Varian/Extrion Division. Training Workbook Vol.I, Model 200-DF4/DF5
Ion Implanter, Blackburn Industrial Park, Gloucester, Massachusetts,
USA (1980)
- [171] RRUFF Project Database, Cassiterite,
<http://rruff.info/cassiterite/R040017> (10. Juni 2010)
- [172] G. J. McCarthy und J. M. Welton, Powder Diffraction **4**, 156 (1989)
- [173] R. E. Cavicchi, S. Semancik, M. D. Antonik und R. J. Lad, Appl. Phys.
Lett. **61**, 1921 (1992)
- [174] M. Ruske, G. Bräuer, J. Pistner, U. Pfäfflin und J. Szczyrbowski, Thin
Solid Films **351**, 146 (1999)
- [175] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Phys, Jahrg. 1918, -, 98
(1918)
- [176] P. J. Mohr und B. N. Taylor, Rev. Mod. Phys. **72**, 351 (2000)

-
- [177] L. Hoffmann, Private Mitteilungen (2012)
- [178] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975)
- [179] D. H. Zhang, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1273 (1995)
- [180] E. Zampiceni, G. Faglia, G. Sberveglieri, S. Kaciulis, L. Pandolfi und G. Scavia, IEEE Sens. J. **2**, 102 (2002)
- [181] M. Venkatesan, Private Mitteilungen (2006)
- [182] R. Enderlein und A. Schenk, Grundlagen der Halbleiterphysik, Akademie Verlag GmbH, Berlin (1991)
- [183] environmentalchemistry.com, Indium,
<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/In.html>
(16. Februar 2011)
- [184] www.goodfellow.com, Indium,
<http://www.goodfellow.com/G/Indium.html> (16. Februar 2011)
- [185] S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura und N. Yamazoe, Jap. J. Appl. Phys. **27**, 1798 (1988)
- [186] L. Bergmann, C. Schaefer und R. Kassing, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6: Festkörper, 2., de Gruyter (2005)
- [187] D. Sautter und H. Weinerth, Lexikon Elektrotechnik und Mikroelektronik, Springer, 1. Auflage (1990)
- [188] www.wissenschaft-online.de, Austrittsarbeit verschiedener Materialien,
<http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/1067>
(15. Februar 2011)
- [189] S. Samson und C. G. Fonstad, J. Appl. Phys. **44**, 4618 (1973)
- [190] V. V. Kissine, S. A. Voroshilov und V. V. Sysoev, Thin Solid Films **348**, 304 (1999)

-
- [191] E. Shanthi, A. Banerjee und K. L. Chopra, *Thin Solid Films* **88**, 93 (1982)
- [192] N. F. Mott, *Can. J. Phys.* **34**, 1356 (1956)
- [193] E. M. Conwell, *Phys. Rev.* **103**, 51 (1956)
- [194] A. Miller und E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960)
- [195] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials: Amorphous Semiconductors*, Oxford University Press, Oxford (1987)
- [196] X. D. Liu, E. Y. Jiang und D. X. Zhang, *J. Appl. Phys.* **104**, 073711 (2008)
- [197] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 7. Auflage (1996)
- [198] R. J. Kennedy, P. A. Stampe, E. Hu, P. Xiong, S. von Molnár und Y. Xin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2832 (2004)
- [199] A. K. Hassan, N. B. Chaure, A. K. Ray, A. V. Nabok und S. Habesch, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1120 (2003)
- [200] T. R. Giraldi, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, M. T. Escote, E. Longo, J. A. Varela, C. Ribeiro und A. J. Chiquito, *J. Appl. Phys.* **102**, 034312 (2007)
- [201] S. Heluani, D. Comedi, M. Villafuerte und G. Juárez, *Phys. B: Cond. Matter* **398**, 305 (2007), proceedings of the Workshop - New Trends in Structural, Electronic and Magnetic Properties of Matter
- [202] A. J. C. Lanfredi, R. R. Geraldès, O. M. Berengue, E. R. Leite und A. J. Chiquito, *J. Appl. Phys.* **105**, 023708 (2009)
- [203] T. Ohsawa, I. Lyubnitsky, Y. Du, M. A. Henderson, V. Shutthanandan und S. A. Chambers, *Phys. Rev. B* **79**, 085401 (2009)

-
- [204] K. M. A. Rahman, S. C. Schneider und M. A. Seitz, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1198 (1997)
- [205] K. S. Ramaiah und V. S. Raja, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1451 (2006)
- [206] J. Lappalainen, H. L. Tuller und V. Lantto, *J. Electroceram.* **13**, 129 (2004)
- [207] E. Mansour, K. El-Egili und G. El-Damrawi, *Phys. B: Cond. Matter* **389**, 355 (2007)
- [208] A. Yildiz, A. Alsaç, T. Serin und N. Serin, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 872 (2011)
- [209] Y.-J. Ma, F. Zhou, L. Lu und Z. Zhang, *Solid State Comm.* **130**, 313 (2004)
- [210] M. Nagasawa, S. Shionoya und S. Makishima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1093 (1965)
- [211] P. Sheng, B. Abeles und Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973)
- [212] A. L. Efros und B. I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, L49 (1975)
- [213] B. Shklovskii und A. Èfros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag (1984)
- [214] E. Leja, T. Pisarkiewicz und A. Kolodziej, *Thin Solid Films* **67**, 45 (1980)
- [215] J. H. Cho, Y. D. Park, D. H. Kim, W.-K. Kim, H. W. Jang, J.-L. Lee und K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102104 (2006)
- [216] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald und M. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1332 (2004)
- [217] T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano und M. Kawasaki, *New J. Phys.* **10**, 055018 (2008)

-
- [218] K. Griffin-Roberts, M. Varela, S. Rashkeev, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook und K. M. Krishnan, Phys. Rev. B **78**, 014409 (2008)
- [219] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, T. W. Noh, S.-J. Oh, Y.-W. Kim, J.-S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee und T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **81**, 2421 (2002)
- [220] R. Ramaneti, J. C. Lodder und R. Jansen, Appl. Phys. Lett. **91**, 012502 (2007)
- [221] N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10 (1913)
- [222] N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581 (1915)
- [223] E. Rutherford, Philos. Mag. Series 6 **21**, 669 (1911)
- [224] H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 443 (1930)
- [225] H. Bethe, Z. Phys. A **76**, 293 (1932)
- [226] F. Bloch, Z. Phys. A **81**, 363 (1933)
- [227] J. Lindhard und A. Winter, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **34**, 1 (1964)
- [228] H. Ryssel und I. Ruge, Ionenimplantation, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1. Auflage (1978)
- [229] J. Ziegler, J. Biersack und U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol. 1, Pergamon Press (1985)
- [230] SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter,
<http://www.srim.org/> (20. Januar 2011)
- [231] E. C. Kim, S. H. Moon, S. I. Woo, J. H. Cho, Y. G. Joh und D. H. Kim, Solid State Comm. **132**, 477 (2004)
- [232] Z. Wang, W. Wang, J. Tang, L. D. Tung, L. Spinu und W. Zhou, Appl. Phys. Lett. **83**, 518 (2003)

-
- [233] H. Siethoff und K. Ahlborn, Journal of Applied Physics **79**, 2968 (1996)
 - [234] M. H. Grimsditch und A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **14**, 1670 (1976)
 - [235] J. Jourdan, C. Gout und J. Albert, Solid State Comm. **31**, 1023 (1979)
 - [236] N. Daude, C. Gout und C. Jouanin, Phys. Rev. B **15**, 3229 (1977)
 - [237] H. P. R. Frederikse, J. Appl. Phys. **32**, 2211 (1961)
 - [238] D. Eagles, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1243 (1964)
 - [239] K. M. Glassford und J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **46**, 1284 (1992)
 - [240] M. Cardona und G. Harbeke, Phys. Rev. **137**, A1467 (1965)
 - [241] S.-D. Mo und W. Y. Ching, Phys. Rev. B **51**, 13023 (1995)
 - [242] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley Inc., New York (1981)
 - [243] C. Spiel, P. Blaha, Y. Suchorski, K. Schwarz und G. Rupprechter, Phys. Rev. B **84**, 045412 (2011)
 - [244] H. Tuller und A. Nowick, J. Phys. Chem. Solids **38**, 859 (1977)
 - [245] A. F. Ioffe, Can. J. Phys. **34**, 1393 (1956)
 - [246] A. F. Ioffe und A. R. Regel, Prog. Semicond. **4**, 237 (1960)
 - [247] Z. Fisk und G. W. Webb, Phys. Rev. Lett. **36**, 1084 (1976)
 - [248] M. Gurvitch, Phys. Rev. B **24**, 7404 (1981)
 - [249] M. A. Howson und D. Greig, J. Phys. F: Metal Phys. **13**, L155 (1983)
 - [250] J. S. Dugdale und A. M. Guenault, Philosophical Magazine **13**, 503 (1966)
 - [251] J. H. Mooij, Phys. Stat. Sol. A **17**, 521 (1973)
 - [252] J. H. Mooij und M. de Jong, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 446 (1972)

Dank gilt

an erster Stelle Priv.-Doz. Dr. Dirk Menzel, der diese Arbeit betreut hat und mich mit vielen lehrreichen Diskussionen und Anregungen unterstützt hat. Mein besonderer Dank geht an das Team Prof. Dr. Stefan Süllo, Prof. Dr. Jochen Litterst und Prof. Dr. Peter Lemmens, die mir gemeinsam den Abschluss meiner Promotion an ihrem Institut ermöglicht haben. Prof. Dr. Joachim Schoenes danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit am IPKM zu promovieren. Prof. Dr. Andreas Waag danke ich für die Übernahme des Kooreferats.

Meinen Mitstreitern am Institut gilt Dank für ihre Hilfe und die tolle Arbeitsatmosphäre. Insbesondere sind das Dr. Jan Kreitlow, Dirk Schulze Grachtrup, Mathias Kraken, Dr. Hanno Dierke, Dr. Matthias Bleckmann, Daniela Rauch, Britta Willenberg und Ivan Juršič. Katharina Schnettler danke ich ganz besonders für ihre nimmermüde Unterstützung und wertvollen Ratschläge. Ich danke Arno Ellermann und Jürgen Manthey, die mir mit ihrem Werkstatt-Team bei technischen und konstruktiven Problemen immer eine große Hilfe waren. Weiterer Dank geht an Lutz Nagatz und Thilo Lampe.

Ich danke meiner Freundin Silja Schmidtchen für ihre Korrekturen und all ihre Hilfe und Unterstützung, nicht nur während meiner Promotionszeit. Vielen Dank auch an meine guten Freunde Torsten Rülker, Lars Hoffmann und Gunnar Schmidtchen für ihre Korrekturen und viele intradisziplinäre/interdisziplinäre/undisziplinierte Diskussionen. Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern und meinen Geschwistern bedanken, die mir stets Rückhalt geboten haben und mich immer unterstützt haben.

Danke

Ali Awada

Februar 2012